CHEMIE

VAN 'T HOFF

Inhalt


Spektralröhren
neue Form nach Dorn für Quer- und Längsdurchsicht und zur Beobachtung des Anoden- od. Kathodenlichtes. Mit Zylinderelektroden und allen Gasen und Edelgasen
Infolge neuer Darstellungsmethode mit
NEON
Mark 18.—
Vakuumröhren
Apparate
Thermometer
Leipziger Glasinstrumentenfabrik
ROBERT GOETZE, LEIPZIG, NÜRNBERGER STR. 56
Eigene Filialwerkstätte in Halle a. S., Bergstraße 6
Glastechnisch-mechanische Werkstätten

Das absolute System der Farben.

Von
Wilhelm Ostwald.

(Eingegangen am 22. 12. 15.)

Vorbemerkungen.

Die Ausdehnung des absoluten oder rationellen Maßsystemes, welches in den verschiedenen Teilen der exakten Wissenschaft seinen aufklärenden und energiesparenden Einfluss beständig erweitert, hat vor dem Gebiet der Farben bisher Halt gemacht, obwohl hier ein Bedürfnis nach Mass und Zahl längst besteht. Nicht nur spielt die Farbe seit Jahrhunderten eine wichtige Rolle für die Kennzeichnung der chemischen Individuen, nicht nur hat die Herstellung und Verwendung von Pigmenten aller Art von jeher einen erheblichen Teil der Technik ausgemacht: auch die gegenwärtig immer kräftiger in den Vordergrund tretende Verwendung der Farbe für künstlerische und technische Zwecke stellt die gleiche Anforderung an die Wissenschaft. Dazu kommt, dass insbesondere in Deutschland sich eine Industrie künstlicher Farbstoffe von ungewöhnlicher Ausdehnung und Mannigfaltigkeit entwickelt hat, deren Produkte trotzdem sich in bezug auf ihre Haupteigenschaft, ihre Farbe mit höchst unbestimmten und oberflächlichen Kennzeichnungen begnügen müssen. Gegenwärtig gilt es als einziges sicheres Mittel, eine bestimmte Farbe in Auftrag zu geben, dass man eine Probe der gewünschten Färbung an die in Betracht kommende Stelle einsendet. Das Verfahren entspricht dem, dass man bei der Bestellung von Maschinen bestimmter Dimensionen deren Abmessungen in Gestalt von Bindfadenstücken entsprechender Länge dem Bestellbrief beifügt.

Dieser unbefriedigende Zustand eines technisch wie wissenschaftlich gleich wichtigen Gebietes rührt in erster Linie von der Verwicklung des Problems her. Wir wissen, dass zur Kennzeichnung einer Farbe im allgemeinen Sinne drei Bestimmungsstücke erforderlich sind, als welche gewöhnlich der Farbton, die Reinheit und die Helligkeit angegeben werden. Für alle drei Bestimmungsstücke fehlen bisher die Normen, weil Regeln oder Gesetze, nach welchen sich solche herstellen liessen, noch nicht bekannt sind. So haben die nicht sehr zahl-

reichen Versuche, hier Ordnung und Mass zu schaffen, sich darauf beschränken müssen, in willkürlicher und vielfach zufälliger Art eine hinreichende Anzahl von verschiedenen Farben, einige Hundert bis einige Tausend, in Gestalt von Aufstrichen objektiv festzulegen und die Interessenten auf die Benutzung dieser Unterlagen zu verweisen. Es entspricht dieses etwa jenem primitiven Zustand in der Thermometrie, in welchem ein Thermometer mit willkürlichem Verhältnis zwischen Gefäss und Röhrenweite, willkürlich gewählter thermometrischer Flüssigkeit und willkürlich hergestellter Einteilung als Norm angenommen wurde und alle anderen Thermometer durch unmittelbaren Vergleich mit diesem Normalthermometer eingeteilt werden mussten. Der gegenwärtige Zustand der Thermometrie, nach welchem ein richtiges Instrument an jedem Orte hergestellt werden kann, wo man über die technischen Hilfsmittel zur mechanischen Herstellung des Apparates und zur Bestimmung der Festpunkte verfügt, scheint für die Farbenmesskunst oder Chromometrie noch in weiter Ferne zu liegen. Insbesondere scheint der Umstand, dass die Beurteilung der Farben von der individuellen Beschaffenheit des Auges des Beobachters abhängig ist, den Forschern den Mut genommen zu haben, einen Fortschritt auf diesem Gebiete auch nur zu versuchen. Dass die Bestimmung des Farbtones von dem Auge und von der Beleuchtung abhängt, ist allgemein bekannt. Dass für die bunten Farben überhaupt von einer Helligkeit im Sinne der grauen Farben die Rede sein kann, wird vielfach bestritten und bezüglich der Reinheit sind unsere Hilfsmittel so wenig entwickelt, dass bisher nicht einmal ein Verfahren zur relativen Reinheitsbestimmung von Farben verschiedenen Farbtones bekannt war. Auch hier wird im allgemeinen nach Analogie der beiden anderen Variablen ein starker Einfluss von seiten des Auges des Beobachters, sowie der Beleuchtung auf die Resultate angenommen.

Der Zweck der nachfolgenden Seiten ist, nachzuweisen, dass die eben erwähnten Schwierigkeiten geringer sind, als sie bisher eingeschätzt worden waren. Zunächst ist zwar der Farbton von der Beschaffenheit des beobachtenden Auges abhängig, die beiden anderen Veränderlichen, von denen die eine allerdings anders gewählt werden muss, sind aber von dieser Beschränkung ganz unabhängig und gestatten daher eine absolute Bestimmung. Auch für den vom Auge abhängigen Farbton lässt sich ein Prinzip aufstellen, welches bei gegebenem Auge und gegebener Beleuchtung eine von Willkür freie Einteilung des Farbkreises ermöglicht und damit einen Weg eröffnet, um Art und Betrag jener wechselnden Einflüsse exakter zu bestimmen, als bisher möglich war.

Damit tritt die Möglichkeit ein, die Unsicherheit zu ermitteln, welche von dieser Seite her in das Maßsystem der Farben gebracht wird. Es sei schon hier betont, dass diese Unsicherheiten und Schwankungen sich als weit geringer erwiesen haben, als man sie im allgemeinen bisher eingeschätzt hatte, so dass man wohl berechtigt ist, von einem absoluten System der Farben zu sprechen, für welches die Grundlagen theoretisch feststehen und das experimentell in allen wesentlichen Punkten realisiert ist.

Die Variabeln.

Wie schon erwähnt, wird die Mannigfaltigkeit der Farben gewöhnlich durch die drei unabhängigen Veränderlichen: Farbton, Helligkeit, Reinheit bestimmt. Für den Zweck des rationellen Maßsystems ist es zunächst notwendig zu untersuchen, ob diese Veränderlichen bereits die Urvariabeln des Farbsystems darstellen oder ob aus ihnen die Urvariabeln erst ermittelt werden müssen. Denn, wenn x, y, z Urvariabeln sind, so kann man das darzustellende Gebiet nicht nur durch Werte dieser Urvariabeln ausdrücken, sondern eine solche Darstellung gelingt auch durch irgendwelche drei Funktionen $f_1(x, y, z)$, $f_2(x, y, z)$, $f_3(x, y, z)$, welche nur die Bedingung zu erfüllen brauchen, dass sie nicht aufeinander reduzierbar sind. Und es kostet gegebenenfalls nicht geringe Mühe, die Urvariabeln von solchen zusammengesetzten Funktionen zu unterscheiden und aus ihnen herzustellen. Dem Physikochemiker sind insbesondere die Diskussionen in der Erinnerung, welche bezüglich des Phasengesetzes von Gibbs stattgefunden haben und aus denen sich ergab, dass zwar über die Anzahl der unabhängigen Veränderlichen in einem gegebenen Falle keine Zweifel bestehen, dass aber auf die Frage, welche Stoffe die Rolle von unabhängigen Veränderlichen zu spielen haben, in zahlreichen Fällen verschiedene gleichberechtigte Antworten möglich erschienen, zwischen denen unmittelbar keine Entscheidung getroffen werden konnte. Für unseren Fall sei betont, dass sich der Charakter als Urvariable am leichtesten daran erkennen lässt, dass es möglich ist, unter Festhaltung der anderen Veränderlichen die fragliche Variable unbeschränkt zwischen den äussersten Grenzen, welche die Natur des betrachteten Gebildes zulässt, zu variieren. Gemäss diesem Kennzeichen wird sich ergeben, dass zwar Farbton und Reinheit den Charakter von Urvariabeln haben; dass aber die Helligkeit eine zusammengesetzte Funktion ist und an ihre Stelle eine Grösse zu treten hat, welche wir das Grau nennen wollen und deren Definition an späterer Stelle gegeben werden wird.

Die Reinheit. Aus methodischen Gründen beginnen wir mit dem Begriff der Reinheit. Jede Farbe lässt sich als ein Gemisch aus einem farbigen und einem farblosen oder grauen Anteil darstellen. Unter Reinheit einer Farbe versteht man den echten Bruch, welcher den farbigen Anteil in dem Gesamtlicht angibt. Die Ergänzung dieses Bruches zur Einheit stellt den grauen Anteil dar, welcher seinerseits in jedem beliebigen Verhältnis aus Schwarz und Weiss zusammengesetzt sein kann.

Die Frage, wie die Reinheit zu bestimmen ist, hat bisher keine allgemeine Beantwortung gefunden, obwohl das geübte Auge an verschiedenen Mischungen desselben Farbtones, namentlich wenn sie das gleiche Grau enthalten, ohne Schwierigkeit innerhalb einer Fehlergrenze von wenigen Prozenten die grössere oder geringere Reinheit unterscheiden kann. Da, wie sich alsbald herausstellen wird, sowohl die rationelle Einteilung des Farbkreises, wie die Bestimmung des Grau von der der Reinheit abhängt, so ist die absolute Messung dieser Grösse ein Grundproblem, vor dessen Lösung allerdings an eine Chromometrie nicht gedacht werden kann.

Zu dieser Messung gelangt man auf folgendem Wege. Es sei irgend eine farbige Fläche, zum Beispiel ein farbiger Aufstrich auf Papier gegeben und es wird die Aufgabe gestellt, den Reinheitsgrad der Farbe dieses Aufstriches festzustellen. Man denkt sich ein genügend helles und langes Spektrum objektiv entworfen und den Aufstrich durch dieses Spektrum hindurch geführt. Dann wird es eine Stelle geben, an welcher der Aufstrich am hellsten erscheint. Es ist die Stelle, deren Farbe mit der Farbe des Aufstriches übereinstimmt. Ferner gibt es eine zweite Stelle, an welcher der Aufstrich am dunkelsten erscheint. Dies ist der Ort der Ergänzungsfarbe, welche von dem Aufstrich ganz absorbiert wird. Wäre die Farbe des Aufstriches ganz rein, so würde die Helligkeit an der hellsten Stelle übereinstimmen mit der einer absolut weissen Fläche, für welche man mit genügender Annäherung eine Schicht von chemisch reinem Bariumsulfat setzen kann. An der dunkelsten Stelle würde der gleiche Aufstrich ein vollkommenes Schwarz erzeugen. Tatsächlich ist es nicht möglich, Aufstriche in vollkommen reiner Farbe herzustellen und die Folge davon ist, dass die Helligkeit des Aufstriches an der hellsten Stelle kleiner ist, als das eben beschriebene Maximum, das wir mit der Zahl 1 bezeichnen wollen. Ebenso wird an der komplementären Stelle der Aufstrich nicht vollkommen schwarz erscheinen, sondern eine gewisse Menge Licht zurückwerfen, die einen zahlenmässig ausdrückbaren Bruchteil des von einer absolut weissen

Fläche reflektierten Lichtes darstellt. Experimentell bestimmt man diese beiden Helligkeiten am einfachsten, indem man sie mit einer Stufenreihe von rein grauen Aufstrichen vergleicht, an denen der Anteil des weissen Lichtes, den sie im Vergleich zu einer absolut weissen Fläche reflektierten, mit Hilfe irgendeines Photometers zahlenmässig bestimmt ist. Nun kann man die Farbe, in welcher der Aufstrich erscheint, rechnerisch als aus drei Teilen bestehend ansehen, nämlich dem Anteil reiner Farbe f, ferner dem Anteil weissen Lichtes w, das der Aufstrich zurückwirft und endlich dem „schwarzen" Anteil s oder dem Anteil des Lichtes, welchen der Aufstrich unter allen Umständen absorbiert. Die Helligkeit des Aufstriches an der hellsten Stelle ergibt sich, wie man ohne weiteres erkennt, als die Summe aus dem farbigen Anteil f, welcher ja das gleichartige homogene Licht, das im Spektrum auf ihn fällt, unverkürzt zurückstrahlt, sowie dem weissen Anteil w im farblosen Lichte, das von dem Aufstrich zurückgeworfen wird. Nennen wir h_1 die Helligkeit, die wir an dieser Stelle beobachten (wobei die Helligkeit des absoluten Weiss $= 1$ gesetzt ist, h_1 also einen echten Bruch darstellt), so haben wir die Gleichung $h_1 = f + w$ und da $f + w + s = 1$ ist, so folgt $1 - h_1 = s$. Die Messung an der hellsten Stelle lässt uns mit anderen Worten unmittelbar den schwarzen Anteil der Farbe erkennen, in welcher der Aufstrich erscheint. An der dunkelsten Stelle rührt das zurückgeworfene Licht ausschliesslich vom weissen Anteil w her, da der farbige Anteil die komplementäre Strahlung vollkommen absorbiert, die dort auf ihn fällt, ebenso wie der schwarze Anteil kein Licht zurückgibt. Nennen wir die hier bestehende Helligkeit h_2, so haben wir die Gleichung $h_2 = w$. Da nun wieder $f + w + s = 1$ ist, so folgt $f = h_1 - h_2$, d. h. man erhält den farbigen Anteil oder den Reinheitsgrad, wenn man die Helligkeit an der dunkelsten Stelle von der Helligkeit an der hellsten Stelle abzieht.

Technisch wäre zu bemerken, dass man die Beobachtungen nicht, wie der Anschaulichkeit wegen geschildert wurde, in einem ausgedehnten Spektrum anzustellen braucht. Man kann durch Betrachtung des farbigen Aufstriches mit Hilfe von Farbfiltern, die ein genügend enges Spektralgebiet, also ein genügend homogenes Licht durchlassen, die Messung bequemer und, wie die Erfahrung gelehrt hat, auch genauer ausführen. Da an dieser Stelle absichtlich auf technische Einzelheiten nicht eingegangen wird, so mag die Bemerkung genügen, dass die reinsten Aufstriche, die ich bisher habe herstellen können, den Reinheitsgrad 0·9 kaum erreicht und nicht überstiegen haben. Matte Aufstriche in Leim- oder Temperafarbe, wie sie aus technischen Gründen für den

künftigen Farbatlas beabsichtigt sind, lassen sich im Gebiete der warmen Farben bis zum Reinheitsgrade 0.7 und in günstigen Fällen 0·8 herstellen, während im Gebiet der kalten Farben der Wert 0·5 nur unter besonderen Vorsichtsmassregeln überschritten werden kann. Über 0·6 habe ich dort die Reinheit noch nicht bringen können.

Die fundamentale Frage, ob eine solche Reinheitsbestimmung unabhängig von der Natur des Lichtes, sowie von der des Auges ist, beantwortet sich durch die genauere Betrachtung der beschriebenen Versuchsanordnung. Etwaige Verschiedenheiten des Lichtes bedingen, dass die einzelnen Anteile des Spektrums verschieden hell erscheinen. Da aber bei unserer Versuchsanordnung immer nur ein homogener Teil des Spektrums benutzt wird und die Helligkeiten zweier Aufstriche (des farbigen und des grauen) in dem gleichen Lichte verglichen werden, so hat offenbar die Helligkeitsverteilung im Gesamtspektrum durchaus keinen Einfluss auf das Ergebnis der Beobachtungen. Tatsächlich habe ich bei meinen Messungen der Reinheit dieselben Zahlen bekommen, ob ich bei Sonnenschein, grauem Tageslicht oder künstlichem Licht gemessen habe. Ebensowenig ist die Messung abhängig von der Natur des Auges, was unmittelbar aus dem Umstande einleuchtet, dass man die massgebenden Gleichheitbestimmungen der Helligkeit der farbigen und der grauen Schicht nicht notwendig mit dem Auge auszuführen braucht, sondern an dessen Stelle jedes beliebige Radiometer benutzen kann. Denn die Messung kommt in letzter Linie stets auf die Bestimmung zweier Gleichheiten in homogenem Licht heraus, setzt also für den Empfangsapparat nichts anderes voraus, als dass dieser für Licht von der betreffenden Wellenart empfänglich ist und eine mit dessen Intensität zu- und abnehmende Reaktion erkennen lässt.

Somit kommen wir zu dem Resultat, dass allgemein die Reinheitsbestimmung einer gegebenen Farbe nach Mass und Zahl nicht nur ausführbar ist, sondern auch in solcher Form ausführbar, dass das Ergebnis nur durch die Beschaffenheit der vorgelegten Farbe, nicht aber durch die Natur der Beleuchtung und des beobachtenden Auges bestimmt wird. Die Reinheitsmessungen haben somit einen absoluten Charakter im physikalischen Sinne.

Einige Worte sind noch auf den naheliegenden Einwand zu sagen, dass das Spektrum nicht den ganzen Farbenkreis darstellt, sondern das Gebiet der rotvioletten und purpurroten Farben ungedeckt lässt. Tatsächlich habe ich mich überzeugen können, dass die Beobachtungen im Spektrum sich praktisch lückenlos über den ganzen Farbkreis ausführen lassen und dass etwaige Unsicherheiten, die hier durch die geringe

Lichtstärke im violetten Gebiet entstehen mögen, sich durch die Anwendung passender Lichtfilter vollständig beseitigen lassen.

Was den Mannigfaltigkeitscharakter dieser Veränderlichen, der Reinheit anlangt, so handelt es sich um eine stetige ungeschlossene Reihe, deren Werte einsinnig zwischen 0 und 1 sich abstufen. Es hat somit jeder Punkt in dieser Reihe zwei Nachbaren, von denen der eine die Charakteristik „reiner" und der andere die Charakteristik „weniger rein" hat. Eine beliebige Anzahl von Farben verschiedener Reinheit (gleicher Farbton und gleiches Grau vorausgesetzt) lässt sich deshalb immer eindeutig in eine einzige Reihe ordnen. Die Unterschiedsschwelle bewirkt, dass die Reihe trotz ihrer Stetigkeit experimentell durch eine endliche Anzahl von Gliedern dargestellt werden kann. Diese Anzahl kann auf rund 100 geschätzt werden; sie hängt wahrscheinlich einigermassen vom Farbton ab.

Das Grau. Da die eben beschriebenen Messungen zwei voneinander unabhängige Daten, nämlich die Helligkeit im hellsten und die im dunkelsten Gebiet liefern, so reichen sie naturgemäss dazu aus, um auch den Wert einer zweiten Veränderlichen an der vorgelegten Farbe zu bestimmen. Formal sind hierfür zwei Grössen vorhanden, nämlich der schwarze und der weisse Anteil s und w im nichtfarbigen Teil des Gesamtlichtes. Da aber die Summe der drei Anteile $= 1$ ist, so sind die Grössen w und s nicht unabhängig voneinander, sondern vermöge der Gleichung $f + w + s = 1$ sind die Veränderungsmöglichkeiten bereits erschöpft, wenn für f und für eine der beiden anderen Grössen ein Wert festgesetzt ist.

Es läge nun am nächsten, den weissen Anteil w als zweite Veränderliche anzusehen und etwa neben der Reinheit die „Weisse" als zweite Variable einzuführen. Hiergegen spricht, dass w nicht in dem ganzen Umfange, den diese zweite Variable erreichen könnte, frei veränderlich ist, denn der Wert von w kann den von $1 - f$ niemals überschreiten. Es erscheint deshalb angemessener, als zweite Veränderliche nicht den Wert w, sondern den Wert $\frac{w}{w + s}$ anzunehmen. Dieser Wert kann, wie gross oder klein auch f sein mag, jedesmal zwischen 0 und 1 uneingeschränkt variieren und stellt sich somit als eine Urvariable gegenüber w heraus, dessen Grenzwert von f abhängig ist.

Die anschauliche Bedeutung dieses Bruches, des weissen Anteils geteilt durch die Summe der weissen und schwarzen Anteile, ist die Erscheinung eines bestimmten Grau, welches durch dieses Verhältnis gekennzeichnet ist und dessen Definition sachlich auf diesen Bruch

hinauskommt. Dass das Grau einer gegebenen Farbe ebenso eine absolute von der Natur der Beleuchtung wie des Auges unabhängige Zahl ist, wie die Reinheit, geht aus den vorher angestellten Betrachtungen unmittelbar hervor, da ja die gleichen Daten, welche zur Bestimmung der Reinheit gedient haben, in etwas anderer Zusammenstellung das Grau ergeben. Will man das Grau in den unmittelbar beobachteten Zahlen h_1 und h_2 ausdrücken, so hat man nach einigen einfachen Umrechnungen $\frac{w}{w+s} = \frac{h_2}{1+h_2-h_1}$.

Der Mannigfaltigkeitscharakter des Grau entspricht dem der Reinheit, denn er bildet eine ungeschlossene eindimensionale Reihe, zwischen deren Gliedern die transitive Beziehung dunkler $<$ heller besteht.

Hiermit ist der im strengen Sinne absolute Teil der Chromometrie abgeschlossen. Es ist bemerkenswert, dass dieser Teil keine willkürliche oder konventionelle Annahme enthält. Er ist völlig unabhängig von den Einheiten der Zeit, des Raumes und der Energie und stellt somit ein in sich geschlossenes oder ausschiesslich auf sich selbst beruhendes System von messbaren Grössen dar.

Der Farbton. Wir wenden uns nun zur dritten Veränderlichen der Farbenfunktion, dem Farbton. Dieser ist allerdings abhängig von der Beleuchtung und von der Beschaffenheit des beobachtenden Auges, kann aber trotz dieser Abhängigkeit sehr viel weitgehender rationalisiert werden, als dieses bisher geschehen war. Bekanntlich stellt die Gesamtheit der Farbtöne eine eindimensionale stetige Mannigfaltigkeit dar, die eine in sich zurücklaufende Reihe bildet, in der es demgemäss weder einen natürlichen Anfang, noch ein natürliches Ende gibt. Alle Glieder dieser Mannigfaltigkeit sind voneinander verschieden; sie bilden aber insgesamt eine wohlgeordnete eindimensionale Reihe dergestalt, dass jedes gegebene Glied sich eindeutig zwischen zwei andere einordnen lässt. Die Beziehung der Nachbarglieder ist indessen nicht eine transitive, wie bei der Reinheit und dem Grau, deren Zahlenwerte von 0 bis 1 zunehmen können, sondern der Fortschritt in einem Sinne, etwa vom Gelb nach der roten Seite und der im entgegengesetzten Sinn, von Gelb nach der grünen Seite, ist in bezug auf den Ordnungstyp gleichwertig, ebenso wie es beispielsweise beim Winkel der Drehungssinn entsprechend der Bewegung des Uhrzeigers oder entgegengesetzt ist. Vermöge dieser Grundeigenschaften ist es möglich, eine beliebige Anzahl reiner Farben so zu ordnen, dass sie einzelne Punkte einer in sich zurücklaufenden Linie, des Farbenkreises, besetzen. Und da man durch die Vermischung benachbarter Pigmente alle zwischenliegenden Farbtöne erhalten kann, so liegt keine

grundsätzliche und auch keine technische Schwierigkeit vor, die Einteilung des Farbenkreises so weit zu treiben, als man wünscht, und sie insbesondere bis an die Grenze der Unterscheidungsschwelle auszudehnen. Man erhält auf solche Weise einige Hundert in bezug auf den Farbton unterscheidbare Punkte des Farbenkreises. Wir nehmen an, dass zunächst ein solcher hergestellt worden ist, dessen Teilung noch willkürlich ist und auch nicht einmal gleichförmig zu sein beanspruchen kann. Es würde dieser Zustand etwa dem eingangs geschilderten Thermometer mit willkürlichem Volumverhältnis, willkürlicher Füllung und willkürlicher Einteilung entsprechen.

Die bisher angegebenen Eigenschaften der Farbtonreihe gestatten keine weitergehende Ordnung und wir haben uns deshalb die Frage vorzulegen, ob noch andere Eigenschaften oder Gesetze bestehen, durch welche eine genauere Ordnung hergestellt werden könnte.

Zunächst tritt uns die Tatsache entgegen, dass jedem Farbton ein anderer polar zugeordnet ist, mit dem zusammen er farbloses Licht ergibt. Man nennt solche Farbenpaare Ergänzungs- oder Komplementärfarben. Ordnet man daher sämtliche Farben in der üblichen Weise an der Peripherie eines Kreises an, so werden wir bestimmen können, dass die Ergänzungsfarben je an den Enden eines Durchmessers angebracht werden. Das hat zur Folge, dass, wenn die eine Hälfte des Farbkreises nach irgendwelchen Prinzipien geordnet ist, alsbald auch die andere Hälfte eine eindeutige Ordnung erfährt.

Hierbei kommt noch in Betracht, dass die Ergänzungsfarben verschieden ausfallen, je nachdem man die Farben additiv oder subtraktiv miteinander verbindet. Aus Gründen, die an anderer Stelle dargelegt werden sollen, kommt für die Systematik des Farbkreises ausschliesslich die additive Farbmischung in Betracht, so dass wir grundsätzlich weiterhin unter Ergänzungsfarben ausschliesslich solche Farben verstehen wollen, die bei additiver Mischung ein neutrales Grau ergeben.

Ein weiteres Prinzip, welches gestattet, die eine oder andere Hälfte des Farbkreises in eindeutiger Weise einzuteilen, lässt sich im Anschluss an Newtons bekannte Schwerpunktskonstruktion und den von Maxwell geführten experimentellen Nachweis des additiven Verhaltens der Farbmischungen aufstellen. Tatsächlich ist das Prinzip der inneren Symmetrie ausreichend, um dieses Problem zu lösen. Dieses Prinzip fordert folgendes. Seien a und c zwei beliebige Punkte des Farbkreises, die man der Anschauung wegen nicht fern voneinander wählt und sei b ein Punkt, welcher symmetrisch zwischen a und c gelegen ist, so gehört nach b diejenige Farbe, welche sich bei additiver Mischung aus gleichen Anteilen der Farben a und c ergibt.

Dieses Prinzip sieht nahezu selbstverständlich aus, es reicht aber, wie man sich alsbald überzeugen kann, hin, um das Problem der rationellen und eindeutigen Einteilung des gesamten Farbenkreises zu lösen. Um dies einzusehen, denke man sich folgende Versuche ausgeführt. Es werden wiederum zwei ziemlich nahegelegene Punkte a und b willkürlich ausgewählt. Dann kann man einen über b hinausgelegenen Punkt c bestimmen, von der Beschaffenheit, dass die Farbe a mit der Farbe c zu gleichen Teilen gemischt, die Farbe b bezüglich des Farbtones ergibt. Dadurch hat man drei äquidistante Punkte a, b, c erhalten. Ebenso kann man einen Punkt d finden, welcher mit b gemischt c ergibt, einen Punkt e, welcher mit c gemischt d ergibt usw., bis man über den Punkt a' hinausgelangt, welcher die Ergänzungsfarbe von a darstellt und dessen Farbton eindeutig durch die Bedingung bestimmt ist, dass a' mit a neutrales Grau ergibt.

Im allgemeinen wird man bei der eben beschriebenen Abtragung äquidistanter Punkte nicht genau die Ergänzungsfarbe von a treffen. Es seien r und s zwei Punkte, zwischen denen a' liegt. Dann lässt sich die Farbe bestimmen, welche in der Mitte zwischen r und s liegt, indem man r und s zu gleichen Teilen mischt. Vergleicht man diese Farbe mit der Ergänzungsfarbe a', so wird diese entweder zwischen r und der Mischfarbe, oder zwischen dieser und s liegen, wenn sie nicht mit ihr zusammenfällt. Ist letzteres nicht der Fall, so kann man das Intervall, in welchem die Ergänzungsfarbe liegt, nochmals halbieren und damit fortfahren, bis die Ergänzungsfarbe getroffen ist, was, da die Anzahl der unterscheidbaren Farben wegen des Schwellenwertes eine endliche und nicht sehr grosse ist, nach wenigen Halbierungen erreicht wird.

Hiermit hat man den Zahlenwert des Halbkreises in Werten der willkürlich angenommenen Einheit ab gewonnen und kann nun durch das eben beschriebene Halbierverfahren oder irgend ein anderes, welches die additive Zusammensetzung zweier Farbtöne in vorgeschriebenen Verhältnissen ermöglicht, jede beliebige Einteilung des Halbkreises ausführen, die sich dann nach dem Prinzip der Ergänzungsfarben auf die andere Hälfte des Kreises übertragen lässt.

Es braucht nicht erst dargelegt zu werden, dass das beschriebene Verfahren keineswegs das einzige ist, nach welchem man unter Benutzung des Symmetrieprinzipes den Farbkreis teilen kann. Vielmehr ergibt sich alsbald, dass jede Methode, die man für die Teilung des geometrischen Kreises angewendet hat, ihre sachgemässe Übertragung auf die Teilung des Farbkreises findet, wobei das Symmetrieprinzip

jedesmal ermöglicht, äquidistante Punkte im Farbenkreise zu definieren und experimentell zu ermitteln.

Bei der technischen Ausführung derartiger Einteilungen kommt in Betracht, dass die Mischung zweier Farben jedesmal einen Mittelton ergibt, der weniger rein ist, als die beiden Komponenten. Der Farbenmischapparat, mit dessen Hilfe man derartige Teilungen ausführt, muss demgemäss mit einer Einrichtung versehen sein, um den Reinheitsgrad jeder reinen oder gemischten Farbe ohne Änderung des Farbtones innerhalb gewisser Grenzen ändern zu können. Auch hier muss die Beschreibung der für solche Zwecke von mir benutzten technischen Hilfsmittel an eine spätere Stelle verwiesen werden.

Erwähnung verdient noch der Umstand, dass das Ergebnis einer Mischung zweier verschiedener Farbtöne nach gegebenem Verhältnis offenbar von dem Reinheitsgrad der beiden benutzten Farben abhängig ist. Man kann mit anderen Worten die Teilung nicht eher ausführen, als nachdem man über die Mittel verfügt, den Reinheitsgrad aller benutzten Farben in gemeinsamem Mass festzustellen. Dieser Umstand, verbunden mit der Tatsache, dass bisher Methoden relativer oder absoluter Reinheitsbestimmungen nicht bekannt waren, dürfte in erster Linie bewirkt haben, dass die Entwicklung der Farbensystematik so stark hinter der der anderen Gebiete zurückgeblieben ist.

In schärfstem Gegensatz zu der absoluten Beschaffenheit der ersten beiden Veränderlichen, der Reinheit wie des Grau, ist die Einteilung des Farbkreises und die Bestimmung der Ergänzungsfarben (welche ihrerseits nur einen Sonderfall des allgemeinen Symmetrieprinzips im Farbkreise darstellen), sowohl von der Beleuchtung, wie von der individuellen Beschaffenheit des beobachtenden Auges abhängig. Denn die erste Tatsache ergibt sich aus der Betrachtung, dass bei der Beleuchtung mit homogenem Licht die ganze Mannigfaltigkeit des Farbkreises verschwindet und durch ein heller- und dunklerwerden dieses homogenen Lichtes ersetzt wird. In dem Masse, wie sich Licht anderer Schwingungszahl dem homogenen Licht beimischt, tritt die Buntheit des Farbkreises in die Erscheinung und es hängt durchaus von der Zusammensetzung des Lichtes ab, welche Teile des Farbkreises sich am stärksten ausprägen. Hier wird also eine Konvention, eine willkürliche Feststellung erforderlich sein. Die Wahl ist gegenwärtig unzweifelhaft und muss auf das Tageslicht als typische und normale Zusammensetzung des weissen Lichtes fallen. Diesem Licht ist unser Sehapparat biologisch angepasst und ebenso, wie es die Entwicklung unseres farbig empfindenden Auges bestimmt hat, so wirkt es in solchem Sinne, dass

durch die Entwicklung und Auslese festgelegte Form der Reaktion gegenüber diesem Licht konstant erhalten bleibt, abgesehen von dem unregelmässig verteilten und sich im grossen Durchschnitt immer wieder aufhebenden Schwankungen um das allgemeine Mittel. Dass übrigens ein starker Wechsel der Beleuchtung keinen sehr erheblichen Einfluss auf unsere Beurteilung der Farbe ausübt, geht aus dem Umstande hervor, dass wir die meisten Farben bei künstlichem Licht recht gut erkennen und dass insbesondere eine andauernde Übung der Handhabung der Farben sowohl bei Tageslicht wie bei künstlichem uns zunehmende Sicherheit in der gemeinsamen Auffassung gewährt. Auch habe ich mich überzeugt, dass ein recht erheblicher Wechsel des Lichtes keine sehr grossen Verschiebungen in der Einteilung des Farbkreises hervortreten lässt. Bei einem in 100 Stufen eingeteilten Farbenkreis, wo der Stufe 0, einem zwischen grünlich Gelb und rötlich Gelb in der Mitte liegenden reinen Gelb bei Tageslicht die Stufe 50, ein stark ins rötliche ziehendes Blau entspricht, wurde bei dem Licht einer elektrischen Glühlampe als Ergänzungsfarbe zu 0 die Stufe 52 gefunden, die nur um zwei Einheiten von der für Tageslicht gültigen Stufe abweicht.

Was die individuellen Verschiedenheiten der Augen anlangt, so handelt es sich zunächst um den Umstand, dass die drei oder vier Komponenten des farbigen Sehens nicht bei allen Menschen gleich kräftig entwickelt sind, so dass bei einigen gewisse Gebiete des Farbkreises einen schwächeren Eindruck machen, als bei normal ausgebildeter Farbempfindung. Derartige Fälle unvollständiger Farbempfindungen sind nicht so selten, wie man früher annahm, überschreiten aber die Zahl von 20 auf Hundert schwerlich. Da aber Personen mit lückenhaftem Farbensinn die Farbengleichungen der Farbtüchtigen meist anerkennen, so wird hierdurch keine Änderung der Einteilung bewirkt. Allgemeiner ist die Tatsache, dass die Augenmedien, insbesondere die Linse mit zunehmendem Alter eine deutliche gelbe Färbung annehmen, wodurch sich dann tatsächlich eine Verschiebung im Farbkreise entwickelt. Qualitativ ist diese Tatsache seit langer Zeit bekannt, quantitativ wird man sie voraussichtlich erst dann ausdrücken können, wenn man von solchen Personen eine Beurteilung des Farbkreises vornehmen lässt und ihre Ergebnisse mit denen vergleicht, die mit jugendlicheren Augen erzielt worden sind. Die Einführung von Zahl und Mass, welche auch im Farbkreise durch die Anwendung des Symmetrieprinzipes möglich ist, wird hier, wie in allen ähnlichen Fällen erst die Grundlage dafür abgeben, die vorhandenen Anomalien gleichfalls zahlenmässig zu bestimmen und durch die Kennzeichnung der wesentlich in Betracht kommenden Gebiete des Farbkreises zu definieren.

Noch einige Punkte sind zu erörtern, bevor dieser Teil der Chromometrie abgeschlossen werden kann. Zunächst bedarf es einer Übereinkunft über die Zahlenbezeichnung der Teile im Farbkreis und weiter einer Übereinkunft über den willkürlich zu bestimmenden Punkt, von dem aus man die anderen Punkte zählen und beziffern will. Was die erste Frage anlangt, so hat sich eine Teilung des Farbkreises in hundert Teile als zweckmässig erwiesen. Die entsprechenden Farben liegen ziemlich nahe an der Grenze der Unterschiedsschwelle, denn gemäss den dahin gerichteten Untersuchungen ist die Zahl der unterscheidbaren Farbtöne im Spektrum etwas über 200, so dass mit Anschluss des fehlenden Teils die Anzahl der unterscheidbaren Stufen auf 300 im ganzen Farbkreis geschätzt werden kann. Dass man eine dekadische Einteilung an Stelle irgend einer anderen wählt, ist durch die allgemeine Konvention bestimmt, nach der wir alle Zahlen dekadisch gruppieren.

Was den Anfangspunkt im Farbenkreise anlangt, so schlage ich vor, ihn an die hellste Stelle, nämlich das reine Gelb zwischen den Übergängen nach Grüngelb und Rotgelb zu legen. Dieser Farbton ist schärfer charakterisiert und leichter von seinen Nachbarn zu unterscheiden, als irgend ein anderer im ganzen Farbkreise. Zudem gibt es eine Anzahl chemisch wohldefinierter Stoffe, durch welche man Aufstriche in der fraglichen Farbe erzeugen kann. Handelt es sich um durchsichtige oder lasierende Aufstriche auf Zeichenpapier oder auch um Färbung durch Aufsaugen von Farbstofflösungen mittels weissen Saugpapiers, so kann man sich einer vierprozentigen Lösung von Calciumpikrat bedienen. Die Pikrate haben sämtlich die gleiche reingelbe Farbe, sind aber meist so schwer löslich, dass sie sich nicht in genügender Konzentration ansetzen lassen. Calciumpikrat zeigt eine völlig ausreichende Löslichkeit für den gedachten Zweck. Als Deckfarbe von gleichem Farbton dient Strontiumchromat, welches unter dem Namen gelbes Ultramarin neu ein in der Kunstmalerei wegen seiner Unveränderlichkeit geschätztes Pigment ist. Den gleichen Farbton endlich hat das Naphtanthrachinon oder Siriusgelb der Farbwerke Ludwigshafen, welches mit dem dreifachen Gewicht Litopon oder Zinkweiss gemischt, sowohl als Wasser- wie als Ölfarbe sich verwenden lässt. Alle diese Farbstoffe sind in ihrem Ton um weniger als eine Einheit des hundertteiligen Farbkreises verschieden und können bis auf weiteres nebeneinander gebraucht werden.

Endlich ist noch eine willkürliche Bestimmung über den Sinn zu treffen, in welchem man von diesem Gelb aus fortschreitet. Ich habe mich daran gewöhnt, von dort aus durch Orange, Rot, Violett, Blau und Grün zu gehen, hauptsächlich deshalb, weil dann sich in der ersten

Hälfte des Farbkreises die grösste Mannigfaltigkeit von Farbtönen zusammendrängt. Denn dort befinden sich die genannten Farben bis zum Beginn des Blau, während die zweite Hälfte des Farbkreises nur Blau und Grün bis zum hellsten Gelbgrün enthält. Verfährt man demgemäss und numeriert die einzelnen Stufen von 0 bis 99, so kommt folgende Einteilung zustande, die durch die ungefähre Lage einer Anzahl bekannter Pigmente gekennzeichnet ist. Nr. 10 Dunkelchromgelb, Nr. 20 Mennige, Nr. 32 Karmin, No. 40 Rotviolett, Nr. 50 rötliches Blau, Nr. 55 Ultramarin, Nr. 62 Preussisch Blau, Nr. 70 Chromoxydhydrat. Von dort bis 99 erstrecken sich die verschiedenen immer gelber werdenden Arten des Grün, für welche es unter den bekannten Pigmenten keinen einheitlichen Repräsentanten gibt.

Ergebnisse.

Damit sind die Grundlagen gegeben, um jede beliebige vorgelegte Farbe zahlenmässig zu kennzeichnen. Ihre Lage im Farbenkreise wird durch die Nummer des entsprechenden Farbtones angegeben und die Bruchzahlen für die Reinheit und das Grau decken die ganze Mannigfaltigkeit der Abkömmlinge, welche durch Zumischung von Schwarz und Weiss in allen denkbaren Verhältnissen zu dem reinen Farbton erhalten werden können. Zwei Ziffern, entsprechend 100 Stufen, reichen praktisch für jede der drei Veränderlichen aus, so dass sechs Ziffern zur erschöpfenden Bezeichnung jeder Farbe genügen.

Die Analyse einer jeden vorgelegten Farbe lässt sich ausführen, indem man zunächst mit Hilfe eines Farbemischapparates diejenige Farbe des Farbkreises bestimmt, welche mit der vorgelegten zusammen neutrales Grau ergibt. Die um $\pm$ 50 Einheiten verschiedene Nummer ist die des zugehörigen Farbtones. Um die Reinheit und das Grau zu bestimmen, dienen grundsätzlich die eingangs geschilderten Versuche im Spektrum oder mit Lichtfiltern. An ihre Stelle können auch Messungen anderer Art treten, welche die Bestimmung der Menge der Ergänzungsfarbe von bekannter Reinheit bezwecken, welche mit der vorgelegten Farbe neutrales Grau ergibt. Die Messung der Helligkeit dieses Grau gestattet eine andere unabhängige Bestimmung des Grau. Ich habe mich überzeugt, dass die Bestimmungen nach den verschiedenen Methoden, welche ganz unabhängige Grundlagen benutzen, Resultate ergeben, die innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmen. Dies ist eine Gewähr dafür, dass in keiner der beschriebenen Messungsmethoden ein grundsätzlicher Fehler vorhanden ist.

Über die Verdampfungsgeschwindigkeit von Flüssigkeiten.

Von

M. Le Blanc und G. Wuppermann[1].

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 3. 8. 15.)

Die Verdampfungsgeschwindigkeiten einer Anzahl von Flüssigkeiten sind von Stefan[2], Winkelmann[3], Hansen[4], Naccari[5] u. a. gemessen und zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten der Dämpfe benutzt worden. Als Dampfdruck an der Flüssigkeitsoberfläche wurde der maximale Dampfdruck bei der Versuchstemperatur angenommen; es bedeutet dies, dass die Bildungsgeschwindigkeit des Dampfes aus der Flüssigkeit sehr gross sei im Vergleich zur Diffusionsgeschwindigkeit.

Allerdings kam Winkelmann auf Grund seiner Versuche zu der Auffassung, dass obige Annahme nur bei langsamer Diffusion zutreffend sei. Bei grösserer Diffusionsgeschwindigkeit sei die Bildungsgeschwindigkeit des Dampfes nicht mehr gross genug, um an der Flüssigkeitsoberfläche stets eine Schicht gesättigten Dampfes und damit den maximalen Dampfdruck aufrecht zu erhalten, und dies offenbare sich in dem beobachteten Sinken des berechneten Diffusionskoeffizienten. Von Hansen, einem Schüler Winkelmanns, ist dieser Schluss noch 1907 bekräftigt worden.

Man weiss aus den Arbeiten des letzten Jahrzehnts, dass die Reaktionsgeschwindigkeit an der Grenze zweier Phasen keineswegs stets als sehr gross anzunehmen ist. Speziell gilt dies für die Kristallisation

[1]) Unter Benutzung der Leipziger Dissertation 1910.
[2]) Wiener Monatshefte f. Chemie 65, 323 (1872).
[3]) Wied. Ann. 22, 1 (1884) und folgende Bände.
[4]) Inaug.-Diss. Jena 1907.
[5]) Beiblätter 1910, S. 182.

von Salzen[1]), die, soweit untersucht, mit ziemlicher Langsamkeit verläuft, und nicht als Diffusionsvorgang zu betrachten ist. Von besonderem Interesse war der Befund beim Natriumchlorat (loc. cit. S. 632), bei dem sowohl Kristallisation wie Auflösung bei wechselnden Konzentrationen Konstanten ergaben, die jedoch voneinander verschieden waren, und zwar war die für die Kristallisation kleiner. Dies beweist, was bisher nicht genügend beachtet worden war, dass bei Verwendung der bekannten Gleichung $\frac{dx}{dt} = K(C - C_0)$ das Auffinden einer Konstanten noch nicht besagt, dass die an der Grenzfläche stattfindende Reaktion sehr schnell verlaufe und lediglich der Diffusionsvorgang massgebend sei. Denn eine Konstante kann auch erhalten werden, wenn an der Grenzfläche eine Reaktion erster Ordnung mit mässiger Geschwindigkeit verläuft.

Der gleiche Schluss ist, wie neuerdings Valeton[2]) betont, für die bei der Auflösung fester Stoffe gefundene Konstante zu ziehen. Auch für diese Konstante bedarf es noch strengerer Beweise, ob sie als Diffusionskonstante anzusprechen sei.

Angesichts dieser Sachlage erschien eine Wiederholung der Winkelmannschen Versuche von erhöhtem Interesse, um zu prüfen, ob wirklich seine Erklärung zutreffend und auch der eigentliche Verdampfungsvorgang als verhältnismässig langsam verlaufend anzusehen sei.

1. Versuchsanordnung.
Experimentelle Erforschung möglicher Fehlerquellen.

Winkelmann benutzte zu seinen Versuchen ein langes, weites, unten mit einem engeren Ansatz versehenes und oben offenes Glasrohr als Aussengefäss. Der Ansatz diente zur Aufnahme eines mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllten Glasröhrchens, des eigentlichen Versuchsröhrchens, das etwas in den weiteren Teil des Aussenrohres hineinragte. Neben der Mündung des Versuchsröhrchens lag auf etwas tieferem Niveau die Austrittsstelle eines von oben kommenden Glasrohres, durch das ein Gasstrom geleitet wurde, der, ohne die Diffusion im Versuchsröhrchen zu stören, die Dampfkonzentration an seinem offenen Ende auf Null halten sollte. Die ganze Anordnung stand in einem Thermostaten.

[1]) M. Le Blanc u. W. Schmandt, Zeitschr. f. physik. Chemie 77, 614 (1911). M. Le Blanc, Zeitschr. f. physik. Chemie 86, 334 (1914). Bezüglich anderer Reaktionen siehe z. B. M. Le Blanc, Die elektromotorischen Kräfte der Polarisation, 3. Abh. d. deutschen Bunsen-Ges. 1910.

[2]) Ber. d. math.-phys. Kl. d. kgl. sächs. Ges. d. Wiss. 67, 53 (1915).

Nach Herstellung des stationären Zustandes lässt sich für die Winkelmannsche Anordnung der Verdampfungsvorgang formulieren:

$$\frac{x}{t} = \frac{K''O}{h} f(P, p).$$

Hier bedeuten x die in der Zeit t verdampfte Menge, K'' eine Konstante, O die Oberfläche der Flüssigkeit bzw. den Querschnitt des Versuchsröhrchens, h die Höhe des Diffusionsraumes $= H - H'$, wenn H die Höhe des Versuchsröhrchens und H' die Höhe der darin befindlichen Flüssigkeitssäule darstellt. P ist der Barometerstand und p der maximale Dampfdruck der zu untersuchenden Flüssigkeit bei der Versuchstemperatur.

Bei Konstanthaltung von O, P und p vereinfacht sich die Gleichung:

$$\frac{x}{t} = \frac{K'}{h} \quad \text{oder} \quad \frac{x}{t} \cdot h = K'.$$

Zum Ausgleich der in Betracht kommenden kleinen Änderungen des Barometerstandes genügte die von Dalton aufgestellte Beziehung, nach der die Verdampfungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional dem Barometerstande ist.

Wie schon vorhin erwähnt, führte Winkelmann das Anwachsen von K' mit wachsendem h darauf zurück, dass der maximale Dampfdruck p an der Flüssigkeitsoberfläche nur bei langsamer Diffusion sich einstellte, und bemerkte dann weiter (loc. cit. S. 30): „gleichzeitig kann auch bei kleineren Werten von h eine geringe Temperaturerniedrigung an der Oberfläche der Flüssigkeit infolge der Verdampfung eintreten." In einer Anmerkung dazu sagte er: „Nach dieser Ansicht müssen die Werte des Diffusionskoeffizienten mit wachsendem h sich einer bestimmten Grenze nähern; ich habe die Absicht, dies weiter zu verfolgen."

Dieser angedeutete Fehler, auf dessen Prüfung aber Winkelmann später nicht mehr eingegangen ist, schien uns nicht nur von nebensächlicher Bedeutung, sondern wohl geeignet, die gesamte beobachtete Änderung von K' zu erklären, und jedenfalls eine experimentelle Untersuchung zu erfordern.

Noch ein weiterer, bisher nicht erwähnter Einwand drängte sich bei der Betrachtung der benutzten Versuchsanordnung auf. Es wäre denkbar, dass die Benetzung der Wandungen eine Rolle spielte. Dieser Umstand könnte bei abnehmendem h zu einer Vergrösserung des Diffusionskoeffizienten und somit zu einer teilweisen Kompensation des durch eine etwaige Abkühlung verursachten Fehlers führen.

Als Versuchsanordnung wurde zunächst die Winkelmannsche gebraucht, unter Anbringung kleiner Änderungen.

Für Temperaturkonstanz sowohl des Luftstromes wie der zu verdampfenden Flüssigkeit wurde nach Möglichkeit gesorgt. Als Versuchstemperatur wurde 67° gewählt, da Winkelmann eine grössere Anzahl von Messungen in Nähe dieser Temperatur ausgeführt hatte. Die Bestimmung der verdampften Menge erfolgte durch Wägung. Der Querschnitt des Versuchsröhrchens war 0·1294 qcm. Da sein Inhalt nach Angabe des Thermoelementes nach 6 Minuten die Badtemperatur erreichte, so wurde die in den ersten 7 Minuten verdampfende Menge in einem besonderen Versuche bestimmt und diese Menge von der des Hauptversuches in Abzug gebracht. Erwärmung und Abkühlung geschahen natürlich stets in der gleichen Weise.

Die Messungen für Äthylalkohol bei 67° ergaben folgende Resultate:

Tabelle 1.

1	2	3	4
2·14	0·1093	0·831	74·8
2·70	0·1130	0·860	74·8
3·78	0·1165	0·887	74·7
4·10	0·1171	0·891	74·7
5·25	0·1177	0·896	74·6
13·12	0·1207	0·918	74·6
13·15	0·1209	0·919	74·6
13·21	0·1212	0·922	74·7
13·52	0·1201	0·913	74·8
13·65	0·1204	0·914	74·8
Winkelmann fand (nach entsprechender Umrechnung):			
1·8	—	0·873	72·9
4·1	—	0·915	72·9
4·2	—	0·902	72·9

In der ersten Rubrik stehen die mittleren Diffusionshöhen in cm, in der zweiten die in 60′ verdampften Mengen in g (nach Anbringung der Korrektionen für die ersten 7′) beim beobachteten Barometerstande, multipliziert mit den mittleren Höhen, in der dritten dieselben Werte, umgerechnet auf den Barometerstand von 76 cm und den Querschnitt 1 qcm, und in der vierten die Barometerhöhen.

Die Werte sind Mittelwerte aus mehreren Messungen.

Bei der Betrachtung der unter 3 mitgeteilten vergleichbaren Zahlen ergibt sich in noch ausgeprägterem Masse als bei Winkelmann ein

Anwachsen des Produktes Verdampfungsgeschwindigkeit $\times$ Diffusionshöhe $\left(\frac{x}{t} \cdot h\right)$ mit zunehmender Höhe.

Wir gingen nun dazu über, den Einfluss der Benetzung näher zu studieren.

Die einzige Flüssigkeit, bei der wir die Benetzung durch einen ihre Oberfläche nicht verunreinigenden unlöslichen Überzug der Gefässwandung verhindern konnten, war Wasser. Zur Aufhebung der Benetzbarkeit wurde das Röhrchen innen mit einer Lackschicht überzogen. In das sorgfältig gereinigte und getrocknete Verdampfungsgefäss wurde in der Sonne gebleichtes Leinöl eingefüllt und dann durch Umkippen wieder entfernt. Dabei blieb eine dünne Schicht zurück, die nach 24stündiger Sonnenbestrahlung gut getrocknet war. Die noch löslichen Bestandteile wurden durch Auskochen im Wasser und Ausdämpfen entfernt. Das dünne Häutchen zeigte gute mechanische Widerstandsfähigkeit und wog nur einen Bruchteil eines Milligramms. Tabelle 2 und 3 geben die vergleichbaren Resultate an benetzten und unbenetzten Wandungen.

Tabelle 2 (benetzte Wandung).

1	2	3	4
2·1	0·0300	0·229	75·3
2·4	0·0303	0·233	75·2
2·5	0·0302	0·232	75·2
3·4	0·0306	0·234	75·1

Tabelle 3 (unbenetzte Wandung).

2·0	0·0298	0·228	74·8
2·0	0·0298	0·230	75·2
2·1	0·0297	0·229	75·2
2·3	0·0302	0·231	75·0
3·5	0·0307	0·235	75·5

Ein Unterschied ist nicht wahrzunehmen. Damit stimmt überein, dass nach früheren Beobachtern die Weite des Verdampfungsröhrchens innerhalb gewisser Grenzen keinen Einfluss auf die pro Oberflächeneinheit berechnete Verdampfungsgeschwindigkeit ausübt.

Weitere Messungen mit Alkohol ergaben fernerhin, dass versilberte und nicht versilberte Glaswandungen die gleichen Resultate lieferten.

Während somit die Benetzung keine in Betracht kommende Rolle spielt, erwies sich die bei der Verdampfung eintretende Temperaturerniedrigung als eine erhebliche Fehlerquelle.

Zur Temperaturmessung wurde ein Eisen-Konstantanthermoelement

benutzt, bei dem jeder der beiden Drähte einen Durchmesser von 0·1 mm hatte. Ein Galvanometerausschlag von einem Skalenteil entsprach einer Temperaturänderung von 0·06°. Die eine Lötstelle wurde auf Badtemperatur gehalten, d. h. auf der Temperatur, welche die Flüssigkeitsoberfläche haben sollte. Die andere Lötstelle wurde in die Flüssigkeit, während diese verdampfte, in wechselnde Entfernung von der Oberfläche gebracht.

Für Äthylalkohol liess sich bei einem Versuche bei 67° und einer Diffusionshöhe von 2 cm noch eine Temperaturerniedrigung von 0·1° nachweisen, als die Lötstelle des Thermoelements 3 mm unter der Oberfläche gehalten wurde. Wurde die Lötstelle nahe an die Oberfläche gebracht, so stieg die Erniedrigung auf 0·4°. Als man nun die Lötstelle in dieser Lage liess, so bemerkte man mit fortschreitender Verdampfung und fortschreitendem Sinken des Niveaus einen stetig wachsenden Galvanometerausschlag. Schliesslich stellte sich ein Maximum der Temperaturerniedrigung von 1·8° ein, das ca. 2′ konstant blieb. Dann sprang der Ausschlag schnell stark zurück, während der Kontakt zwischen Flüssigkeit und Lötstelle verloren ging und letztere nur noch im Dampfraum lag.

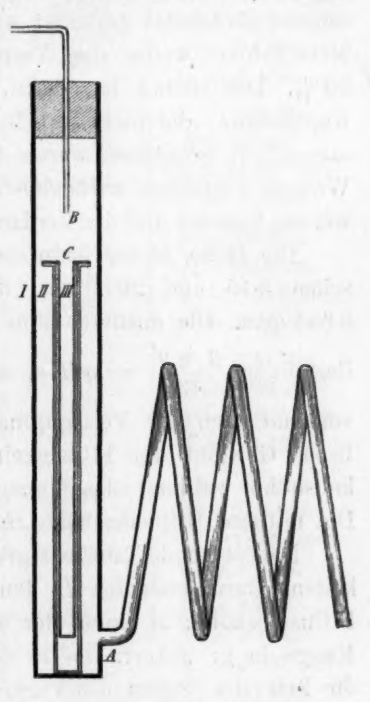
Erheblich schwächer wurde die Temperaturerniedrigung, als der Raum zwischen Versuchsröhrchen und Aussenrohr mit Quecksilber gefüllt wurde. Die maximale Erniedrigung betrug dann bei einem dem vorigen entsprechenden Versuch nur noch ca. 1° (statt 1·8°). Bei Verwendung eines Silberrohres ohne Quecksilber konnte sie weiter auf 0·8° herabgesetzt werden. In diesem Silberrohr konnte für Alkohol und Wasser bei 67° noch bei etwa 4 cm Diffusionshöhe eine maximale Erniedrigung von 0·1° nachgewiesen werden, während bei 42° über 2 cm Diffusionshöhe keine merkbare Erniedrigung mehr gefunden wurde.

Hiernach schien es empfehlenswert, Metallrohre zu benutzen, zumal die vorher mitgeteilten Versuche über den verschwindenden Einfluss der Benetzung gezeigt hatten, dass von diesem Gesichtspunkte aus keine Beschränkung in der Wahl des Gefässmaterials vorlag. Es wurden in der Folgezeit Kupfer-, Silber- und Platinröhrchen benutzt und die Diffusionshöhen bei der Versuchstemperatur von 67 und 42° niemals geringer als 9·3 bzw. 4·4 cm gewählt. Unter diesen Umständen durfte man erwarten, dass die Abkühlung an der Flüssigkeitsoberfläche keinen in Betracht kommenden Fehler mehr verursachen könnte, und nun das Produkt von Verdampfungsgeschwindigkeit und Diffusionshöhe sich als wirklich konstant erweisen müsste, falls bei den früheren Versuchen

lediglich die unerwünschte Abkühlung die Ursache für die Abweichung gewesen wäre.

2. Messung von Verdampfungsgeschwindigkeiten in Metallrohren unter möglichster Vermeidung einer Abkühlung der Flüssigkeitsoberfläche.

Für die endgültigen Versuche wurde folgende Anordnung gewählt (vgl. untenstehende Figur). Als Aussengefäss diente ein offenes Kupferrohr (*I*) von 31·6 cm Länge und 3·3 cm innerem Durchmesser, welches unten durch einen ebenen Boden abgeschlossen war und bis auf 3 cm, die hervorragten, in den bereits früher benutzten Thermostaten eintauchte. Zur Befestigung einer Aufhängeschnur wurden zwei am oberen Ende diametral gegenüberstehende Ösen angebracht. Das mit einem horizontalen Kragen von ca. 0·9 cm Radius am offenen Ende versehene Metallverdampfungsrohr (*III*), dessen lichte Weite zwischen 0·80 und 0·92 cm schwankte, hing in einem etwas weiteren Kupferrohr (*II*), welches im Hinblick auf die wechselnde Länge von *III* 22 cm lang gewählt wurde. Zwischen (*II*) und (*III*) bestand eine metallische Berührung nur durch die aufeinander liegenden Metallkragen. Dadurch wurde verhindert, dass zu Beginn des Versuches, während Versuchsrohr (*III*) von Zimmertemperatur auf die Badtemperatur gebracht wurde, eine Destillation der Flüssigkeit nach dem oberen Teil der Rohrwandung stattfand, da dieser nun in der Erwärmung nicht nachhinkte.



Die Wandstärke der Metallrohre betrug 0·05 cm. *A* war die Eintrittsstelle für einen getrockneten, von CO_2 befreiten Luftstrom, welcher nach Durchlaufen des Zuleitungsrohres und einer 3 m langen Kupferspirale von 0·4 cm innerem Durchmesser und 0·1 cm Wandstärke die Badtemperatur angenommen hatte; *B* war seine Austrittsstelle.

Die mittlere Stärke des Luftstromes, mit der gewöhnlich gearbeitet wurde, betrug 12 Liter in der Stunde. Eine eingehende Prüfung unter Variierung der Stärke des Luftstromes und der Entfernung *BC* (1—5 cm)

ergab, dass die Verdampfungsgeschwindigkeit dadurch unbeeinflusst blieb, und demnach die Konzentration des Dampfes bei C praktisch gleich Null anzusetzen war.

Ohne hier auf die einzelnen bei den Versuchen angewandten Vorsichtsmassregeln einzugehen, sei nur noch erwähnt, dass alle untersuchten organischen Flüssigkeiten in Rohren aus Platin, Silber und Kupfer, welche mit warmem Benzin gereinigt waren, gleiche Resultate ergaben. Wasser hingegen ergab nur in Platinrohren, die mit schwefelsaurem Bichromat gereinigt waren, reproduzierbare Werte; in anderen Metallrohren waren die Werte höher und schwankten stark, bis zu 20 %. Der Grund lag darin, dass die Wandungen der Silber- und Kupferrohre, die nicht mit Bichromat gereinigt werden konnten, nur mangelhaft benetzbar waren und an ihnen nach dem Einfüllen des Wassers Tröpfchen zurückblieben, die durch kein Mittel ganz entfernt werden konnten und die Verdampfungswerte unregelmässig vergrösserten.

Die Höhe H der benutzten Verdampfungsröhrchen schwankte zwischen 5·15 und 20·20 cm, der Querschnitt q zwischen 0·498 und 0·664 qcm. Die mittlere Höhe der Flüssigkeit H' ergab sich aus der Beziehung $\frac{g+g'}{2} = qH's$, wo g bzw. g' die Gewichte der Flüssigkeit vor und nach der Verdampfung, q den Rohrquerschnitt, s das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bedeuten. Die Abnahme der Flüssigkeitshöhe während des Versuchs betrug stets nur einige Millimeter. Die mittlere Diffusionshöhe $H - H'$ war im Minimum 4·47 cm.

Nachstehende Tabelle 4 gibt die Resultate bei verschiedenen Flüssigkeiten. Darin bedeuten B den Barometerstand; $H - H'$ die mittlere Diffusionshöhe; x die in der ganzen Versuchszeit t bei B verdampfte Menge in g; x korr. die in der Zeit $t - t'$ verdampfte Menge, wo t' die Zeit von Beginn des Versuchs bis zur Annahme der Badtemperatur ist, umgerechnet auf den Barometerstand 76 cm; K' den Ausdruck $\frac{x \text{ korr. } 60}{q.(t-t')} \cdot (H - H')$, d. h. das Produkt aus der während 60′ pro qcm Querschnitt bei der Versuchstemperatur und normalem Barometerstande verdampften Flüssigkeitsmenge und der Diffusionshöhe.

Aus dem Vergleich der Werte K' in den verschiedenen Metallröhrchen bei bekannten wechselnden Diffusionshöhen ergibt sich eindeutig, dass von einer Zunahme dieser Werte mit steigender Diffusionshöhe keine Rede sein kann, und dass bei den untersuchten Flüssigkeiten als massgebend für die Verdampfung die Diffusion zu betrachten ist, und der eigentliche Verdampfungsvorgang an der Grenzfläche

flüssig-gasförmig sehr schnell verläuft, so dass unter den gewählten Versuchsbedingungen stets eine Schicht gesättigten Dampfes an der Oberfläche vorhanden war.

Tabelle 4.

	B	x	x korr.	$H-H'$	K'	
			42°.			
Wasser (Platin)	75·4	0·0231	0·0218	4·83	0·0596	t = 180 Min. H = 5·09 cm q = 0·616 qcm t' = 8 Min.
	74·9	0·0254	0·0240	4·47	0·0608	
	74·7	0·0245	0·0230	4·64	0·0604	
Wasser (Platin)	74·4	0·0126	0·0115	9·52	0·0613	t = 180 Min. H = 10 cm q = 0·642 qcm t' = 13 Min.
	74·7	0·0125	0·0114	9·50	0·0607	
	74·3	0·0125	0·0114	9·67	0·0617	
Äthylalkohol (Silber)	75·3	0·0271	0·0226	4·71	0·206	t = 60 Min. H = 5·15 cm q = 0·596 qcm t' = 8 Min.
	75·3	0·0264	0·0219	4·85	0·206	
	75·2	0·0272	0·0227	4·74	0·208	
Äthylalkohol (Silber)	76·0	0·0264	0·0233	9·57	0·206	t = 120 Min. H = 9·92 cm q = 0·607 qcm t' = 13 Min.
	76·0	0·0265	0·0234	9·48	0·205	
	76·1	0·0263	0·0233	9·52	0·205	
Benzol (Silber)	75·9	0·0343	0·0251	4·70	0·371	t = 40 Min. H = 5·15 cm q = 0·596 qcm t' = 8 Min.
	76·0	0·0340	0·0248	4·76	0·371	
	75·9	0·0351	0·0259	4·62	0·376	
Benzol (Silber)	76·2	0·0257	0·0187	9·40	0·370	t = 60 Min. H = 9·92 cm q = 0·607 qcm t' = 13 Min.
	76·2	0·0254	0·0184	9·55	0·370	
	76·1	0·0253	0·0183	9·57	0·368	
Benzol (Silber)	75·4	0·0368	0·0295	19·7	0·367	t = 160 Min. H = 20·2 cm q = 0·664 qcm t' = 17 Min.
	75·4	0·0366	0·0293	19·7	0·365	
	75·4	0·0370	0·0297	19·6	0·368	
Propylacetat (Silber)	75·3	0·0206	0·0169	4·81	0·157	t = 60 Min. H = 5·15 cm q = 0·596 qcm t' = 8 Min.
	75·3	0·0204	0·0167	4·90	0·158	
	75·7	0·0204	0·0168	4·91	0·160	
Propylacetat (Silber)	74·6	0·0208	0·0176	9·57	0·156	t = 120 Min. H = 9·92 cm q = 0·607 qcm t' = 13 Min.
	75·7	0·0204	0·0175	9·60	0·155	
	75·6	0·0203	0·0174	9·60	0·154	

Tabelle 4 (Fortsetzung).

67°.

	B	x	x korr.	$H - H'$	K'	
Äthyl-alkohol (Silber)	75·5	0·0490	0·0353	9·55	0·952	t = 50 Min. H = 9·92 cm q = 0·607 qcm t' = 15 Min.
	76·5	0·0475	0·0344	9·67	0·940	
	76·0	0·0479	0·0345	9·65	0·940	
Äthyl-alkohol (Platin)	76·1	0·0489	0·0358	9·76	0·933	t = 50 Min. H = 10·0 cm q = 0·642 qcm t' = 15 Min.
	76·1	0·0488	0·0357	9·85	0·940	
	76·0	0·0484	0·0353	9·89	0·932	
Äthyl-alkohol (Silber)	75·3	0·0374	0·0285	19·9	0·939	t = 80 Min. H = 20·2 cm q = 0·604 qcm t' = 20 Min.
	75·3	0·0380	0·0291	19·8	0·954	
	75·2	0·0384	0·0295	19·6	0·957	
Äthyl-alkohol (Kupfer)	74·1	0·0320	0·0247	19·2	0·952	t = 80 Min. H = 19·4 cm q = 0·498 qcm t' = 20 Min.
	74·2	0·0324	0·0251	19·0	0·958	
	74·2	0·0318	0·0245	19·1	0·940	
Benzol (Silber)	75·9	0·0871	0·0660	9·34	1·35	t = 60 Min. H = 9·92 cm q = 0·607 qcm t' = 15 Min.
	75·8	0·0867	0·0654	9·52	1·37	
	76·1	0·0873	0·0662	9·47	1·38	
Benzol (Platin)	74·7	0·0897	0·0674	9·65	1·35	t = 60 Min. H = 10·0 cm q = 0·642 qcm t' = 15 Min.
	75·0	0·0896	0·0675	9·68	1·36	
	74·9	0·0900	0·0679	9·50	1·34	
Propyl-acetat (Silber)	76·3	0·0323	0·0242	9·60	0·510	t = 60 Min. H = 9·92 cm q = 0·607 qcm t' = 15 Min.
	76·0	0·0324	0·0244	9·64	0·517	
	76·4	0·0326	0·0245	9·53	0·513	
Propyl-acetat (Silber)	74·8	0·0274	0·0224	19·6	0·513	t = 105 Min. H = 20·2 cm q = 0·604 qcm t' = 20 Min.
	75·4	0·0268	0·0220	19·8	0·509	
	75·4	0·0267	0·0219	19·8	0·507	
Propyl-acetat (Kupfer)	75·2	0·0244	0·0204	18·7	0·511	t = 110 Min. H = 19·4 cm q = 0·498 qcm t' = 20 Min.
	75·1	0·0241	0·0201	19·0	0·511	
	75·1	0·0239	0·0199	18·9	0·504	
Chlor-benzol (Silber)	74·5	0·0201	0·0165	9·50	0·207	t = 90 Min. H = 9·92 cm q = 0·607 qcm t' = 15 Min.
	74·7	0·0199	0·0163	9·66	0·208	
	74·6	0·0202	0·0166	9·62	0·210	

Tabelle 4 (Fortsetzung).

	B	x	x korr.	$H-H'$	K'	
Chlor-benzol (Kupfer)	74·7	0·0217	0·0198	19·1	0·207	t = 240 Min. H = 19·4 cm
	75·2	0·0216	0·0198	19·1	0·207	q = 0·498 qcm
	75·2	0·0215	0·0197	19·0	0·205	t' = 20 Min.

Die bei niederen Diffusionshöhen von Winkelmann beobachteten Abweichungen können zwanglos durch merkbare, bei schneller Verdampfung unvermeidbare Abkühlung erklärt werden.

Es liegt also die Gefahr nahe, dass die früher bestimmten Diffusionskoeffizienten ein wenig zu niedrig liegen.

Ein besonderes Interesse bietet der Vergleich von K' bei 67° für Äthylalkohol mit den in Tabelle 1, Rubrik 3, angegebenen Werten. Der höchste in Glasröhren erhaltene Wert (0·922) bleibt noch hinter dem Durchschnittswert in Metallröhren (0·945) zurück, trotzdem die Diffusionshöhe im ersteren Falle reichlich 13 cm betrug.

Man kann aus unseren Versuchen die Diffusionskoeffizienten K berechnen, wenn man sich daran erinnert, dass Winkelmann (loc. cit.) zu ihrer Ermittlung von der Gleichung:

$$v = \frac{\varkappa}{h} \ln \frac{P}{P-p}$$

ausgegangen ist. Hier bezeichnet v das Dampfvolumen, welches, reduziert auf den äusseren Druck P, bei der Versuchstemperatur t^0 in 1″ durch die Einheit des Querschnitts (1 qcm) geht, h ist die Diffusionshöhe und p der Dampfdruck bei t^0. Auf dieselbe Temperatur und auf P bezieht sich die Grösse $\varkappa$, während K sich auf normalen Druck bezieht.

Unsere Konstante K' steht mit dem Diffusionskoeffizienten K in folgender Beziehung:

$$K = \frac{K' . p}{3600 . P . d_p . 2{\cdot}302\,[\log P - \log (P-p)]}.$$

d_p bedeutet die Dichte des bei der Versuchstemperatur gesättigten Dampfes, bezogen auf Wasser als Einheit.

Für Äthylalkohol findet man auf diese Weise:

$$K_{42^0} = 0{\cdot}145 \quad \text{und} \quad K_{67^0} = 0{\cdot}154,$$

während die von Winkelmann bei verschiedenen Diffusionshöhen beobachteten Werte sind:

$$K_{40{\cdot}5^0} = 0{\cdot}1386;\ 0{\cdot}1357\text{: Höchstwert } 0{\cdot}138,$$

$$K_{67^0} = 0{\cdot}1484;\ 0{\cdot}1427;\ 0{\cdot}1466\text{: Höchstwert } 0{\cdot}148.$$

Wie zu erwarten, liegen die neuen Werte einige Prozente höher. Die für die anderen untersuchten Stoffe berechneten K-Werte

stehen in Tabelle 6. Die bei den Berechnungen benutzten Hilfswerte sind in Tabelle 5 verzeichnet.

Tabelle 5.

	42°				67°			
	K'	P	d_p	p	K'	P	d_p	p
Wasser	0·0613	74·4	0·0000567	6·15	—	—	—	—
Benzol	0·369	76·2	0·00087	19·9	1·37	75·9	0·00188	50·0
Propylacetat	0·157	75·3	0·00045	7·91	0·513	76·2	0·00118	23·2
Chlorbenzol	0·076[1])	76·0	0·00022	2·88	0·207	74·8	0·00054	8·8
Äthylalkohol	0·205	76·0	0·000353	14·9	0·935	76·0	0·00107	48·0

Tabelle 6.

	K_{42^0}	K_{67^0}		K_{42^0}	K_{67^0}
Wasser	0·288	—	Propylacetat	0·092	0·101
Benzol	0·102	0·124	Chlorbenzol	0·094	0·100

Es sei aber bemerkt, dass diesen Werten keine besondere Genauigkeit beigemessen wird, denn der Zweck der Untersuchung war nicht, absolute Werte von Diffusionskoeffizienten festzustellen, sondern vergleichende Messungen auszuführen.

Zusammenfassung.

Das von Winkelmann und anderen Forschern gefundene Wachstum des Diffusionskoeffizienten von Flüssigkeitsdämpfen mit zunehmender Diffusionshöhe rührt von der abnehmenden Temperaturerniedrigung an der verdampfenden Flüssigkeitsoberfläche her. Bei Vermeidung von in Betracht kommenden Temperaturerniedrigungen war bei Wasser, Äthylalkohol, Benzol, Chlorbenzol, Propylacetat die in der Zeiteinheit verdampfte Menge bei sonst gleichbleibenden Umständen umgekehrt proportional der Länge des Diffusionsweges, und der Diffusionskoeffizient blieb konstant. Die Verdampfungsgeschwindigkeit war also in dem untersuchten Temperaturgebiet (42—67°) in bekannter Weise durch die Geschwindigkeit der Diffusion bedingt.

Es wird die Aufgabe weiterer experimenteller Forschung sein, festzustellen, ob auch bei sehr niedrigen Temperaturen und namentlich bei associierten Flüssigkeiten derartige einfache Verhältnisse vorhanden sind.

[1]) Nach anderweitigen bei $H - H' = 4{\cdot}7$ cm angestellten Versuchen.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
Anfang August 1915.

Über gleichzeitige Adsorption durch zwei Adsorbenzien. I.

Von

Hilary Lachs.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 5. 14.)

Die Erscheinungen der Adsorption, bzw. die Faktoren, die sie wesentlich bestimmen, wurden bis jetzt nur bei Gegenwart von einem Adsorbens studiert.

Angeregt durch manche biologische Tatsachen, die in der spezifischen Wirkung gewisser Stoffe zutage treten, besonders aber durch physikalisch-chemische Überlegungen — war ich bestrebt, in den unten mitgeteilten Versuchen erstens die in Gegenwart zweier Adsorbenzien sich in einem System einstellenden Adsorptionsgleichgewichte zu bestimmen und zweitens die dabei auftauchende Frage in Angriff zu nehmen, ob der gegenseitige Einfluss zweier verschiedener Adsorbenzien — verschieden, z. B. in bezug auf die elektrische Ladung — nicht etwa in irgendwelcher Weise die Grösse der Adsorption verändere.

Die Adsorbenzien.

Die Versuche wurden mit je zwei der folgenden Adsorbenzien angestellt.

Kohle, Mercks Blutkohle, mit Säure gereinigt.

Tonerde, Fasertonerde nach Wislicenus. Ein von Merck geliefertes Präparat war sehr stark chlorhaltig; dieses wurde so lange mit Wasser gewaschen, bis keine Chlorionreaktion auftrat, und dann getrocknet; die kleinsten Teilchen des Präparats gingen unvermeidlich bei dieser Operation verloren. Ein anderes, viel feineres Tonerdepräparat, war von vornherein praktisch vollständig chlorfrei.

Sehr fein verteilten und chemisch reinen Quarz lieferte uns gütigst die Meisenheimer Porzellanfabrik.

Auch andere Adsorbenzien, wie Wolle[1]), Kaolin, Meerschaum und Arsentrisulfid kamen zur Verwendung.

Um einen Begriff von der Reinheit der genannten Adsorbenzien zu erhalten, wurden grössere Mengen derselben längere Zeit mit Wasser geschüttelt und die Oberflächenspannung des letztern, nach Abzentrifugieren der festen Teilchen, mit-

[1]) Diese wurde uns gütigst von der Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin geliefert.

tels der Tropfenzählmethode bestimmt. Ausgenommen die Wolle, veränderte keines der verwendeten Adsorbenzien in merkbarer Weise die Oberflächenspannung des Wassers. Diese wurde durch die aus der Fabrik direkt kommende Wolle um ca. 15% erniedrigt. Anderseits ergab sich, dass eine besondere Reinigung der Wolle für unsere Zwecke nicht nötig sei. Es zeigte sich nämlich, dass Wolle, nachdem sie 2 Tage in Berührung mit Äther gewesen war, und also etwaige Verunreinigungen dadurch verloren hatte, ihre Adsorptionsfähigkeit z. B. in bezug auf Aceton, bzw. Säuren dennoch nicht geändert hat.

Bekanntlich ist die aus der Fabrik bezogene Wolle mit einer Fettschicht bedeckt. Die Fettsubstanzen ändern aber schon in kleinen Mengen beträchtlich die Oberflächenspannung des Wassers. Dass das Bestehen der Fettschicht die Adsorptionsfähigkeit der Wolle nicht beeinflusst, findet wahrscheinlich seine Erklärung in dem von L. Michaelis und H. Lachs[1]) formulierten Verdrängungsgesetze: Nur Stoffe von gleichen dispersen und elektrischen Eigenschaften sind imstande, sich zu verdrängen. Die verschiedenen Eigenschaften von Fett einerseits und Aceton, bzw. Säuren anderseits erklären die Tatsache, dass die Adsorption der letztern Stoffe unabhängig von der Anwesenheit der die Wolle umhüllenden Fettschicht sich vollzieht.

Für unsere Zwecke war als Mass der Reinheit der Adsorbenzien die Änderung der Oberflächenspannung des Wassers genau genug. Bei jedem Adsorbens wurde noch besonders geprüft, ob etwa Stoffe an Wasser abgegeben werden, die die Bestimmung des Adsorbendums stören. In dieser Richtung sind etwaige Komplikationen nicht beobachtet worden, was indirekt dafür wieder spricht, dass auch keine ausgesprochenen chemischen Reaktionen zwischen den Adsorbenzien, bzw. den ihnen anhaftenden Stoffen und den Adsorbenda auftraten.

A. Die Adsorptionsgleichgewichte.

I.

Der allgemein parabolische Verlauf der Adsorptionsisotherme ist eben ein Ausdruck für die Tatsache, dass grosse Änderungen in dem Gehalt von konzentrierten Lösungen nur kleine Änderungen in der Adsorption hervorrufen; dagegen genügen schon kleine Verschiebungen in der Konzentration von verdünnten Lösungen, um grosse Unterschiede in der Adsorption zu verursachen.

Hat sich ein Gleichgewicht an der Grenzfläche eines Adsorbens A und einer einigermassen konzentrierten Lösung eingestellt, so wird durch Eintragen eines andern Adsorbens B die adsorbierte Menge (Mol pro Gramm Adsorbens) an dem Adsorbens A sich nicht merklich ändern, wenn sich, durch Hinzufügen des Adsorbens B, die Gleichgewichtskonzentration ändert. Anders aber, wenn wir es mit verdünnten Lösungen zu tun haben. Bei Gegenwart des Adsorbens B ist die Gleichgewichtskonzentration kleiner, ihr entsprechen kleinere adsorbierte Mengen an A und B. Die bei Gegenwart beider Adsorbenzien adsorbierte Menge

[1]) Kolloid-Zeitschrift 9, 275 (1911).

wird aber **kleiner** sein, als wenn A und B auch im Gemisch ebensoviel adsorbierten, als jedes für sich.

Betrachtet man zuerst die einfacheren Verhältnisse, wie wir sie in konzentrierten Lösungen annehmen können, so wird man nach dem eben Gesagten eine Art **Koexistenzprinzip** einführen können, d. h. man könnte erwarten, dass die vom Gemisch beider Adsorbenzien adsorbierte Menge gleich ist der Summe der von ihnen einzeln adsorbierten Mengen. Sind die letzten x_A und x_B, und x_{AB} die vom Gemisch adsorbierte Menge, so wäre:

$$x_{AB} = x_A + x_B.$$

Drückt man dies mit Hilfe der ursprünglich vorhandenen Konzentration a und der im Gleichgewicht in der Lösung vorhandenen Konzentration c_A, c_B, bzw. c_{AB} aus, so hätte man:

$$(a - c_{AB}) = (a - c_A) + (a - c_B),$$

also:

$$c_{AB} = c_A + c_B - a.$$

Wie oben ausgeführt wurde, kann eine derartige Beziehung für verdünnte Lösungen nicht gelten, hier muss:

$$x_{AB} < x_A + x_B,$$

also:

$$c_{AB} > c_A + c_B - a.$$

Welche Beziehung allgemein und im strengen Sinne gilt, ist nicht ganz einfach abzuleiten. Jedenfalls wird man aus dem Nachfolgenden ersehen, dass bei konzentrierten Lösungen das Koexistenzprinzip ziemlich weitgehend erfüllt ist, wie es bei dem charakteristischen Verlauf der Adsorptionsisotherme durchaus zu erwarten ist. Selbstverständlich hat die Anwendung des erwähnten Prinzips zunächst nur den Wert einer Arbeitshypothese.

II.

Es wurden Versuche bei Zimmertemperatur mit verschiedenen **Säuren und Basen** und von Nichtelektrolyten besonders mit **Aceton** in der üblichen Weise durchgeführt. Abgewogene Mengen des gegebenen Adsorbens A wurde allein bzw. in Gegenwart von B mit abgemessenen Mengen einer Lösung bekannter Konzentration geschüttelt, bis Gleichgewicht eintrat; dann wurde das Adsorbens A, bzw. B, bzw. A und B mittels Filtrieren oder Zentrifugieren entfernt und der Gehalt an dem gelösten Stoff bestimmt. Falls nicht anders ausdrücklich erwähnt ist, wurden stets 50 ccm der untersuchten Lösungen zu einem Adsorbens, bzw. zu beiden gegeben.

Überall kam es darauf an, erstens die Gleichgewichte zu bestimmen, wenn nur das Adsorbens A, bzw. B allein in Berührung mit dem Ad-

sorptionsmittel steht, zweitens den Wert der Gleichgewichtskonzentration zu ermitteln für den Fall, dass beide Adsorbenzien A und B gleichzeitig und nebeneinander in demselben Adsorptionsmittel sich befinden.

Titriert wurden verdünnte Säurelösungen mit Barytwasser, konzentrierte mit kohlensäurefreier Natronlauge, Alkalien mit Salzsäure. Die quantitative Bestimmung von Aceton erfolgte nach Messinger[1]) in der Weise, dass zu einer Acetonlösung, die sich in einer Flasche mit gut passendem Glasstöpsel befand, eine $^1/_1$-norm. nitritfreie Natronlauge (gewöhnlich 50 ccm) zugesetzt, und ein Überschuss von $^1/_{10}$-norm. Jodlösung (je nach Gehalt an Aceton zwischen 25 und 100 ccm) hinzugetropft wurde, dabei entsteht ein Niederschlag von Jodoform, der sich, nachdem man einige Minuten schüttelt, absetzt; man fügt dann so viel $^1/_1$-norm. Salzsäure hinzu, wie vorher von der $^1/_1$-norm. Natronlauge; es scheidet sich dann das freigebliebene Jod aus, das sich bequem mit $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung titrieren lässt. Jeder Kubikzentimeter der gebundenen Jodlösung entspricht 0·967 mg, bzw. 0·000016 64 Mol Aceton.

III.

Wie zu erwarten war, handelt es sich auch bei der Adsorption, die in Gegenwart zweier Adsorbenzien vor sich geht, um wahre Gleichgewichte. So z. B. schüttelt man 100 ccm einer 0·5375-norm. Essigsäure gleichzeitig mit 1·5124 g Kohle und 2·500 g Wolle, so zeigt die Gleichgewichtskonzentration c_{KW} einen Wert von $c_{KW} = \mathbf{0{\cdot}4951}$. Wird 50 ccm einer $2 \times 0{\cdot}5375$-norm. Essigsäure mit denselben Mengen wie oben der beiden Adsorbenzien in Berührung gebracht und, nachdem Gleichgewicht eingetreten ist, mit 50 ccm Wasser verdünnt, so stellt sich ein Wert von $c_{KW} = \mathbf{0{\cdot}4925}$ ein.

Bekanntlich erreicht an einer Grenzfläche die Gleichgewichtskonzentration gewöhnlich einen praktisch konstanten Wert schon nach einigen wenigen Minuten. Dasselbe gilt für das gleichzeitige Vorhandensein zweier Grenzflächen. So habe ich z. B. für Kohle und Tonerde in einer Acetonlösung nach 5 Minuten des Beieinanderbleibens praktisch dieselbe Endkonzentration ($c_{KT} = 0{\cdot}0674$) von Aceton erhalten, wie nach 20 Stunden ($c_{KT} = 0{\cdot}0665$).

Ich konnte mich auch überzeugen, dass für die zunächst in Betracht kommenden Stoffe (Säuren, Basen, Aceton) die Reihenfolge, in der die Adsorbenzien in die Lösung hineingebracht wurden, ohne Einfluss auf den Wert der Endkonzentration ist; 50 ccm einer 1·0875-norm. Essigsäure und 1·5124 g Kohle wurden geschüttelt; nach 1 Stunde wurde zu diesem Gemisch 2·50 g Wolle hinzugefügt; die Endkonzentration war $c_{KW} = \mathbf{0{\cdot}957}$. Zu einer Lösung von Essigsäure derselben Anfangskonzentration wurde unter gleichen Bedingungen vorher 2·50 g

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 3366 (1888).

Wolle und nach 1 Stunde 1·5124 g Kohle hinzugefügt; die Endkonzentration war $c_{KW} = \mathbf{0{\cdot}9525}$.

IV.

Im Sinne der obigen Bezeichnung soll in den folgenden Versuchen a die Anfangskonzentration und c_K, bzw. c_W, bzw. c_T, bzw. c_M u. dergl. die Gleichgewichtskonzentration angeben für den Fall, wenn nur Kohle, bzw. Wolle, Tonerde, Meerschaum u. dergleichen als Adsorbens fungiert; c_{KW}, bzw. c_{KT}, bzw. c_{KM}, wenn Kohle und Wolle, bzw. Kohle und Tonerde, bzw. Kohle und Meerschaum zusammen und nebeneinander in der Lösung vorhanden sind. Der Wert von c_{KW} ber. (berechnet) bezieht sich auf den nach dem oben besprochenem Koexistenzprinzip berechneten Wert.

Tabelle 1.

Essigsäure.

Kohle: 1·5124 g. Wolle: 2·50 g.

a	c_K	c_W	c_{KW} gef.	c_{KW} ber.
0·1087	0·0725	0·0988	0·0638	0·0626
0·2717	0·2138	0·2525	0·1950	0·1943
0·5390	0·4650	0·5701	0·4351	0·4360
0·7405	0·6550	0·7020	0·6200	0·6175
1·0875	0·9910	1·0425	0·9525	0·9451

Tabelle 2.

Essigsäure.

Kohle: 1·5124 g. Tonerde: 3·872 g.

a	c_K	c_T	c_{KT} gef.	c_{KT} ber.
0·1073	0·0727	0·0780	0·0500	0·0434
0·2693	0·2140	0·2347	0·1861	0·1794
0·5390	0·4651	0·5001	0·4301	0·4260
0·7501	0·6701	0·7011	0·6275	0·6210
1·0875	0·9900	1·0350	0·9501	0·9375

Tabelle 3.

Essigsäure.

Kohle: 1·5124 g. Meerschaum: 2·872 g.

a	c_K	c_M	c_{KM} gef.	c_{KM} ber.
0·0978	0·0649	0·0715	0·0437	0·0386
0·2773	0·2238	0·2447	0·1928	0·1912
0·5650	0·4880	0·5251	0·4501	0·4480
0·7450	0·6561	0·6900	0·6150	0·6011
1·0080	0·9101	0·9475	0·8551	0·8495

Alle diese Adsorbenzien adsorbieren Essigsäure sehr merklich.

Tabelle 4.

Essigsäure.

Kohle: 1·5124 g.			Quarz: 3·872 g.	
a	c_K	c_Q	c_{KQ} gef.	c_{KQ} ber.
0·0978	0·0649	0·0934	0·0605	0·0605
0·2773	0·2238	0·2729	0·2194	0·2194
0·5401	0·4880	0·5356	0·4806	0·4835
0·7450	0·6561	0·7372	0·6472	0·6483
1·0080	0·9101	0·9918	0·8938	0·8939

Quarz dagegen adsorbiert Essigsäure ausserordentlich wenig.

Tabelle 5.

Buttersäure.

Kohle: 1·5735 g.			Tonerde: 3·872 g.	
a	c_K	c_T	c_{KT} gef.	c_{KT} ber.
0·0706	0·0374	0·0429	0·0165	0·0098
0·1000	0·0588	0·0694	0·0282	0·0272
0·2192	0·1601	0·1835	0·1242	0·1243
0·5190	0·4312	0·4708	0·3850	0·3850

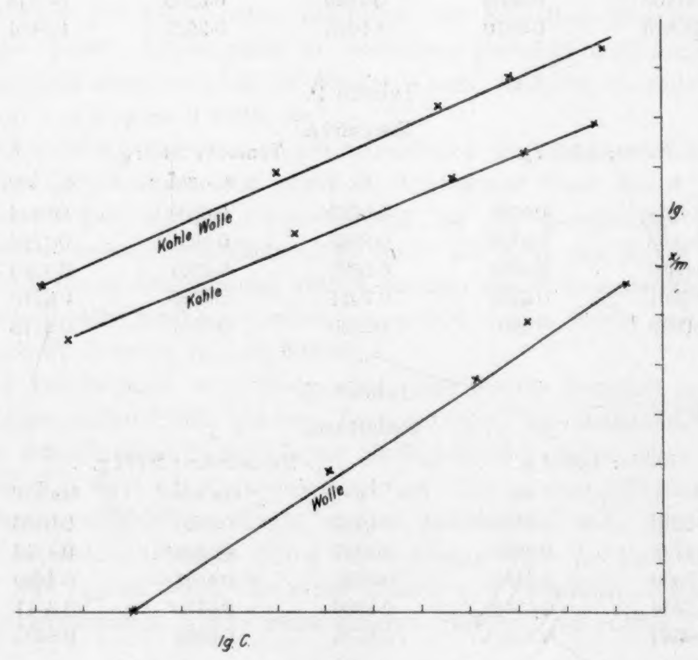


Fig. 1.

Tabelle 6.

Buttersäure.

Kohle: 1·5735 g. Wolle: 2·50 g.

a	c_K	c_W	c_{KW} gef.	c_{KW} ber.
0·1000	0·0588	0·0835	0·0506	0·0423
0·2192	0·1610	0·1940	0·1411	0·1351
0·5171	0·4312	0·4731	0·3966	0·3812
0·7920	0·6908	0·7216	0·6424	0·6218

Tabelle 7.

Bernsteinsäure.

Kohle: 1·5735 g. Wolle: 2·50 g.

a	c_K	c_W	c_{KW} gef.	c_{KW} ber.
0·0525	0·0215	0·0368	0·0171	0·0058
0·1045	0·0631	0·0847	0·0504	0·0432
0·2178	0·1592	0·1861	0·1330	0·1220
0·4350	0·3610	0·3906	0·3197	0·3166

Tabelle 8.

Bernsteinsäure.

Kohle: 1·5735 g. Tonerde: 3·872 g.

a	c_K	c_T	c_{KT} gef.	c_{KT} ber.
0·0525	0·0215	0·0071	0·0027	(— 0·0230)
0·1045	0·0610	0·0538	0·0188	0·0103
0·2178	0·1592	0·1559	0·0980	0·0978
0·4350	0·3568	0·3676	0·2871	0·2894
Kohle: 1·5735 g.		Tonerde: 1·872 g.		
0·0521	0·0214	0·0255	0·0068	(— 0·0521)
Kohle: 0·5735 g.		Tonerde: 0·872 g.		
0·0521	0·0385	0·0407	0·0277	0·0271

Tabelle 9.

Natronlauge.

Kohle: 1·5735 g. Wolle: 2·50 g.

a	c_K	c_W	c_{KW} gef.	c_{KW} ber.
0·0861	0·0601	0·0675 (?)	0·0461	0·0281
0·1192	0·0971	0·0970	0·0775	0·0748
0·2045	0·1735	0·1735	0·1470	0·1435
0·4400	0·4100	0·4000	0·3701	0·3700

Tabelle 10.

Pyridin.

Kohle: 1·5735 g. Wolle: 2·50 g.

a	c_K	c_W	c_{KW} gef.	c_{KW} ber.
0·159	0·079	0·149	0·072	0·069
0·490	0·370	0·470	0·341	0·350
0·861	0·701	0·805	0·660	0·645

Schon aus diesen Versuchen ist ersichtlich, dass in nicht allzu verdünnten Lösungen jedes der beiden Adsorbenzien so viel von dem gelösten Stoff aufnimmt, wie in den Fällen,

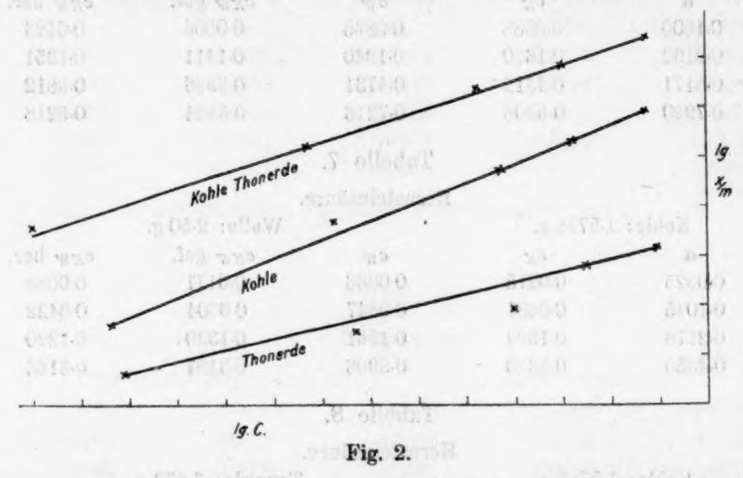


Fig. 2.

wenn es allein in Berührung mit dem Adsorbendum sich befindet. Bei kleinen Konzentrationen dagegen treten recht merk-

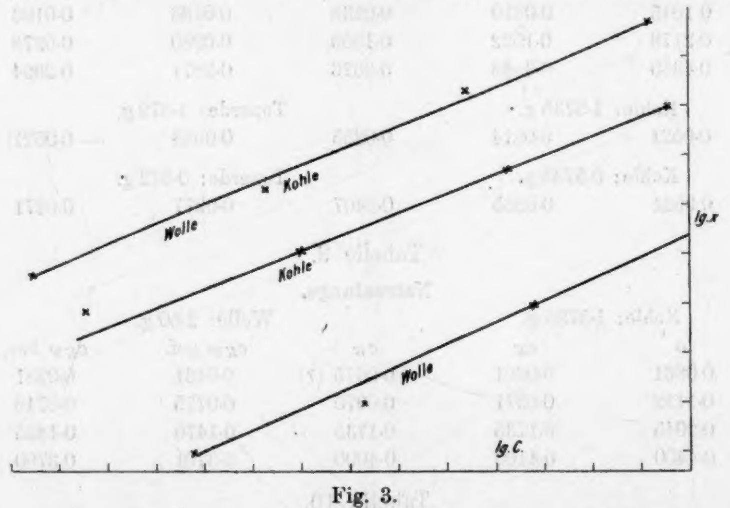


Fig. 3.

bare Abweichungen vom Koexistenzprinzip auf, und zwar in dem erwarteten Sinne: c_{AB} ist grösser als der berechnete Wert.

Die Adsorptionsisotherme, die bekanntlich durch die Gleichung:

$$\frac{x}{m} = \beta c^{\frac{1}{p}} \qquad (1)$$

dargestellt wird, wo c die Gleichgewichtskonzentration, x die durch m Gramm Adsorbens aufgenommene Menge angibt und β und P Konstanten sind, hat in den erwähnten Beispielen eine sehr mannigfaltige Gestalt. In allen Versuchen handelt es sich aber um wahre Adsorptionen: die Werte von $\log c$ und $\log x$, in ein Koordinatensystem angebracht, ergeben, wie die Fig. 2 bis 4 zeigen, praktisch eine gerade Linie, wie es in der Tat die logarithmische Gleichung (1) verlangt, sowohl für die einzelnen Adsorbenzien allein, wie auch für ihre Gemische.

Eigentümlich ist das Verhalten von Quarz in Gegenwart von Essigsäure.

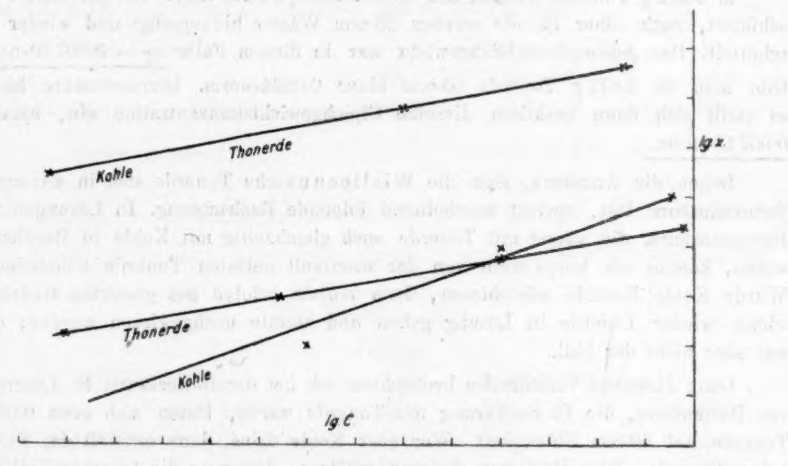


Fig. 4.

In verdünnten Lösungen kommt eine Adsorption zustande, deren Grösse im Bereich der Fehlergrenzen liegt; eine deutliche Adsorption fängt erst bei einer Konzentration von 0·5-norm. Essigsäure an.

Auffallend ist auch die Kurve Tonerde—Bernsteinsäure. Häufig findet man, dass die Reihenfolge, in der die Stoffe adsorbiert werden, unabhängig vom Adsorbens ist. Wie Fig. 4 zeigt, wird aber Bernsteinsäure je nach der Konzentration stärker oder schwächer adsorbiert von der Tonerde als von der Kohle.

Es sei noch hinzugefügt, dass eine minimale Menge der Tonerde sich in der Bernsteinsäure kolloid, bzw. echt auflöst. Die Menge der zu jedem Versuch verwendeten Tonerde verhält sich zu der der eventuell gelösten wie 1291 zu 1 in verdünnten Lösungen und wie 1291 zu 12 in konzentrierten Lösungen.

Es wird nämlich in 50 ccm einer ca. 0·05-norm. Bernsteinsäure von der ganzen Menge 3·872 g Tonerde 0·0037 g aufgelöst, in einer ca. 0·4-norm. Bernsteinsäure

löst sich unter sonst gleichen Bedingungen 0·035 g Tonerde auf. Diese Mengen Tonerde binden nur etwa 5 %, bzw. 1 % der im ganzen adsorbierten Bernsteinsäure. Es ist auch deshalb verständlich, wenn sie keinen merklichen Einfluss auf die Adsorptionsisotherme haben.

Jedenfalls haben wir es hier, wie die folgenden Daten zeigen, mit einem wahren Adsorptionsgleichgewichte zu tun:

1. 3·872 g Tonerde wurde mit 25 ccm einer 0·435-norm. Bernsteinsäure geschüttelt, nach einer Stunde wurden 25 ccm Wasser hinzugefügt und wieder geschüttelt. Das Adsorptionsgleichgewicht war $c_T = 0{\cdot}1568$. Gibt man zu 3·872 g Tonerde 50 ccm einer 0·2172-norm. Bernsteinsäure, so stellt sich praktisch dieselbe Gleichgewichtskonzentration ein, nämlich $c_T = 0{\cdot}1559$-norm.

Es sei noch ein Versuch angeführt.

2. 3·872 g Tonerde wurden mit 25 ccm einer 0·1045-norm. Bernsteinsäure geschüttelt, nach einer Stunde wurden 25 ccm Wasser hinzugefügt und wieder geschüttelt. Das Adsorptionsgleichgewicht war in diesem Falle $c_T = 0{\cdot}00710$-norm. Gibt man zu 3·872 g Tonerde 50 ccm einer 0·0524-norm. Bernsteinsäure hinzu, so stellt sich dann praktisch dieselbe Gleichgewichtskonzentration ein, nämlich 0·00713-norm.

Gegen die Annahme, dass die Wislicenussche Tonerde sich in wässeriger Bernsteinsäure löst, spricht anscheinend folgende Beobachtung. In Lösungen von Bernsteinsäure, die ausser mit Tonerde auch gleichzeitig mit Kohle in Berührung waren, konnte ich keine Spur von der eventuell gelösten Tonerde konstatieren. Würde Kohle Tonerde adsorbieren, dann müsste infolge des gestörten Gleichgewichts wieder Tonerde in Lösung gehen und könnte nachgewiesen werden; dies war aber nicht der Fall.

Ganz dieselben Verhältnisse beobachtete ich bei der Buttersäure. In Lösungen von Buttersäure, die in Berührung mit Tonerde waren, lösten sich etwa 0·020 g Tonerde auf 50 ccm Flüssigkeit. War aber Kohle dabei, dann enthielt das Filtrat keine Tonerde. Dies lässt sich dadurch erklären, dass nur die feinsten Teilchen der Tonerde, die in winzigen Mengen im Präparate sind, in den genannten Säuren gelöst und von der Kohle adsorbiert werden.

V.

Auch bei der Beurteilung der Adsorption von Aceton durch zwei Adsorbenzien habe ich mich von dem Koexistenzprinzip leiten lassen.

Folgende Tabellen enthalten die diesbezüglichen Resultate, ausgedrückt in Molen pro Liter.

Tabelle 11.

Aceton.

Kohle: 1·5124 g. Meerschaum: 2·872 g.

a	c_K	c_M	c_{KM} gef.	c_{KM} ber.
0·0501	0·0285	0·0313	0·0206	0·0097
0·1035	0·0686	0·0696	0·0489	0·0346

Tabelle 12.

Aceton.

Kohle: 1·5124 g. Tonerde: 3·872 g.

a	c_K	c_T	c_{KT} gef.	c_{KT} ber.
0·01382	0·0043	0·01096	0·0044	0·0014
0·03346	0·0158	0·0246	0·0156	0·0069
0·05176	0·0291	0·0414	0·0287	0·0187
0·0962	0·0622	0·0948	0·0622	0·0608
0·1035	0·0679	0·0995	0·0666	0·0639

Tabelle 13.

Aceton.

(Mit einem frischen Präparat von Kohle und einem frischen Präparat von Tonerde.)

Kohle: 1·5735 g. Tonerde: 3·872 g.

a	c_K	c_T	c_{KT} gef.	c_{KT} ber.
0·09786	0·06515	0·09018	0·06416	0·05747

Kohle: 1·5736 g. Tonerde: 2 . 3·872 g.

a	c_K	c_T	c_{KT} gef.	c_{KT} ber.
0·09786	0·06517	0·08925	0·06383	0·05654

Diese Adsorbenzien adsorbieren Aceton ziemlich stark; viel weniger Quarz.

Tabelle 14.

Aceton.

Kohle: 1·5735 g. Quarz: 3·872 g.

a	c_K	c_Q	c_{KQ} gef.	c_{KQ} ber.
0·0673	0·0413	0·0610	0·0407	0·0350
0·1413	0·0997	0·1263	0·0979	0·0847
0·3082	0·6477	0·2910	0·2423	0·2299

Tabelle 15.

Aceton.

Kohle: 1·5124 g. Wolle: 2·5 g.

a	c_K	c_W	c_{KW} gef.	c_{KW} ber.
0·08038	0·05134	0·08038	0·04834	0·05134
0·11970	0·08586	0·11972	0·07604	0·08586
0·15770	0·11572	0·15770	0·11070	0·11572

Kohle: 1·5735 g. Wolle: 2·5 g.

a	c_K	c_W	c_{KW} gef.	c_{KW} ber.
0·01281	0·00558	0·01358	0·00558	
0·02095	0·01002	0·02169	0·01002	
0·06515	0·04066	0·06515	0·03835	0·0397
0·1325	0·08590	0·13180	0·08210	0·0852
0·1402	0·09786	0·13900	0·09287	0·0966

Die Abweichungen von den Werten, die nach dem Koexistenzprinzip berechnet wurden, wachsen auch hier mit der Verdünnung. Dies ist hier besonders deutlich zu erkennen, weil die grosse Genauigkeit einem erlaubt, bis auf viel kleinere Konzentrationen herunterzugehen. Es lassen sich deshalb einige weitere Schlüsse bezüglich der Abweichung von dem genannten Prinzip ziehen.

Unabhängig von dem verwendeten Adsorbens, ob es Tonerde oder Quarz ist, scheint für verdünnte Lösungen folgendes zu gelten. Haben wir im System gleichzeitig zwei Adsorbenzien von stark verschiedener Aufnahmefähigkeit, so ist der Wert der Gleichgewichtskonzentration gleich demjenigen, der sich einstellt, wenn nur das eine Adsorbens allein, nämlich dasjenige, das stärker adsorbiert, in Berührung mit der Lösung sich befindet. Sind die beiden Adsorbenzien von gleicher Stärke in bezug auf die Fähigkeit, auf ihrer Oberfläche gelöste Stoffe zu konzentrieren, so stellt sich ein Mittelwert der einzelnen Gleichgewichtskonzentrationen ein. Kohle-Meerschaum in Acetonlösungen ist ein Beispiel für den zweiten Fall. Kohle-Quarz, bzw. Kohle-Tonerde und zum Teil auch Kohle-Wolle sind Beispiele für den ersten Fall.

Sehr auffallend sind die Resultate, die in der Tab. 15 zusammengefasst sind: Kohle adsorbiert sehr stark Aceton, Wolle adsorbiert im allgemeinen gar kein Aceton; Kohle und Wolle adsorbieren aber mehr als Kohle allein; jedenfalls liegt der Unterschied ausserhalb des Bereiches der Fehlerquellen. Diese Daten haben mich auf den Verdacht gebracht, dass bei der Aufnahme von Aceton durch Wolle in verdünnten Lösungen eventuell eine negative Adsorption hervortritt. Und in der Tat zeigen auch die folgenden Versuche mit sehr verdünnten Lösungen, dass die Konzentration des Acetons in der Lösung grösser ist als vorher.

Tabelle 16.

Wolle: 2·5 g.

a	c_W
0·02095	0·02169
0·02152	0·02192
0·01817	0·01816
0·01390	0·01486
0·01281	0·01358

Nun quillt aber die Wolle sehr stark in wässerigen Lösungen. Es wäre also denkbar, dass jede Wollzelle zwar für Wasser durchlässig sei, nicht aber für Aceton. Folgender Versuch macht dies aber recht unwahrscheinlich. Es wurde ein Adsorptionsversuch mit Wolle und Acetonlösung in der gewöhnlichen Weise ausgeführt. Dann wurde die Lösung möglichst vollständig abgegossen und die gequollene Wolle in der Versuchsflasche kräftig geschüttelt, um möglichst viel Flüssigkeit aus den Wollfasern herauszupressen. Diese Lösung zeigte genau den gleichen Acetongehalt

wie die frühere. Dies spricht wohl gegen eine Semipermeabilität und zugunsten einer negativen Adsorption.

Unter Zuhilfenahme dieser Beobachtungen kann man erklären, warum Kohle + Wolle um einen Wert, der ausserhalb der Fehlergrenze liegt, mehr adsorbieren wie Kohle allein, obgleich Wolle, wenn sie allein in Lösungen von derselben Anfangskonzentration sich befindet, gar kein Aceton aufnimmt: Bei der Kohle kommt eine positive Adsorption zustande; gleichzeitig kommt bei der Wolle eine negative Adsorption zur Wirkung. Die Kohle befindet sich dann in einer konzentrierteren Lösung als in dem Falle, wenn sie allein, ohne Wolle, vorhanden ist; sie muss also aus einer konzentrierten Lösung auch mehr adsorbieren. Allerdings könnte erst eine eingehendere Untersuchung lehren, ob sich die beobachteten Wirkungen quantitativ so deuten lassen.

VI.

Bei der Beschreibung aller bis jetzt angegebenen Versuche habe ich besonders hervorgehoben, dass die beiden Adsorbenzien gleichzeitig und nebeneinander sich im Lösungsmittel befinden. Sonst stellt sich, wie leicht einzusehen ist, ein anderes Gleichgewicht ein, wenn vorher ein Adsorbens bis zur Erreichung des Adsorptionsgleichgewichtes in Berührung mit der Lösung vorhanden ist, die Lösung dann abfiltriert und zum Filtrat das andere Adsorbens zugefügt wird.

Dieser Unterschied ist an der Hand folgender Daten einzusehen:

Aceton.

Kohle: 1·5735 g		Tonerde: 3·872 g			
a	c_K	c_T	c_{KT}gef.	c_{K+T}	c_{KT}ber.
0·09936	0·05249	0·09482	0·0512	0·0484	0·0480

Das c_{K+T} gibt die Endkonzentration an, wenn Kohle und Tonerde nacheinander allein adsorbieren; c_{KT} gef. die Konzentration, wenn sie zusammen in der Lösung vorhanden sind.

Dass c_{KT} grösser als c_{K+T} ist, ist nach dem oben S. 157 Angeführten verständlich.

Die Verschiedenheit von c_{KT} gef. und c_{K+T} wird in erster Linie, wie schon wiederholt gesagt, bei verdünnten Lösungen hervortreten.

B. Die Frage nach der gegenseitigen Beeinflussung zweier Adsorbenzien.

Nehmen wir an, zwei Adsorbenzien seien durch eine für Lösungen durchlässige Wand getrennt, ist es, wenn wir von theoretischen Voraussetzungen ausgehen, denkbar, dass dann unter Umständen ein an-

deres Gleichgegewicht sich einstellen wird, als in dem Falle, wenn beide Adsorbenzien sich nebeneinander befinden?

Von vornherein scheint diese Frage müssig: was auf einer Weise im Gleichgewicht ist, muss auf jeder Weise im Gleichgewicht sein, und was auf einer Weise nicht im Gleichgewicht sich befindet, wird sich auch auf keiner Weise im Gleichgewicht befinden.

Bedenkt man aber, dass zum Teil wegen der elektrischen Ladung der Adsorbenzien bei unmittelbarer Berührung Wirkungen auftreten können, die fehlen, wenn diese voneinander getrennt sind, dass ferner die endgültigen Gleichgewichte sich nicht notwendig gleich einstellen, so dass Geschwindigkeitsvorgänge eine Rolle spielen können, so ergibt sich die Möglichkeit minder einfacher Verhältnisse.

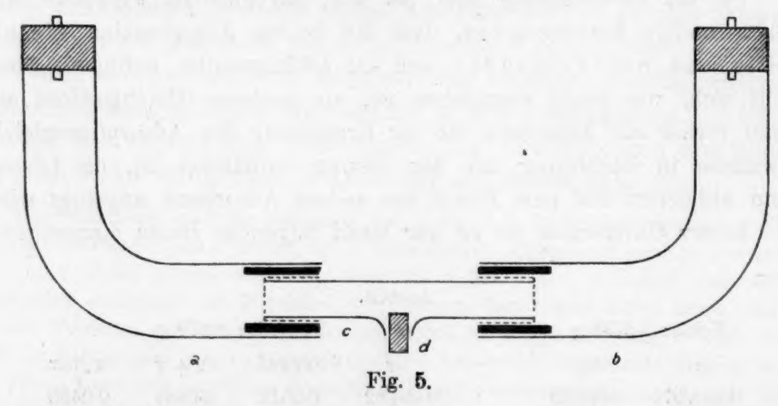


Fig. 5.

Tatsächlich trifft in vielen Fällen das Letztere zu, ja die Erscheinungen sind teilweise so mannigfaltig, dass sie sich vorerst noch nicht haben erklären lassen.

Es wurden zunächst Versuche mit Säuren, Basen und Aceton in der Weise ausgeführt, dass die beiden Adsorbenzien, wie es die Fig. 5 zeigt, in getrennten Räumen sich befanden.

Ein zu diesem Zwecke dienendes Gefäss bestand aus drei Teilen: zwei in einen geraden Winkel gebogenen Glasröhren (a und b) und einem Zwischengefäss (c) mit Tubus (d). Die beiden Enden des Zwischengefässes wurden je mit zwei Schichten Filtrierpapier bedeckt, darüber ist Gummischlauch gezogen worden und in das gebogene Glasrohr eingepasst. Nachdem der Tubus mit einem Gummistopfen geschlossen war, ist der zusammengestellte Apparat bis zur Hälfte in eine Wanne von warmem flüssigen Paraffin mehrmals auf 1—2 Minuten eingetaucht: Die Ränder des Filtrierpapiers wurden dadurch undurchlässig für die Lösung. Dann wurde in je einen Schenkel (a und b) ein Adsorbens gebracht die Lösung eingeschichtet. Bei dieser Anordnung ging die Lösung frei durch die Membranen durch; die beiden Adsorbenzien aber waren vollständig voneinander isoliert.

Der Zweck des Tubus des Zwischengefässes ist leicht eizusehen: die im Gleichgewichte mit beiden Adsorbenzien sich befindende Flüssigkeit kann nämlich durch diesen Tubus in das Analysiergläschen abfliessen.

Die Versuche mit Säuren, Basen und Aceton ergaben, dass es für die Grösse der Adsorption nichts ausmacht, ob die beiden Adsorbenzien zusammen oder getrennt sind. Für Säuren bzw. Basen habe ich in beiden Fällen fast identische Zahlen erhalten. Die bei Aceton beobachteten kleinen Unterschiede (4—5%) liegen, wie die mit je 50 ccm Acetonlösung erhaltenen folgenden Daten zeigen, auch

Tabelle 17.

Aceton.

Kohle: 1·5735 g		Tonerde: 3·872 g		
a	C_K	C_T	C_{KT} (zusammen)	C_{KT} (getrennt)
0·09936	0·05249	0·09482	0·0512	0·0489
Kohle[1]: 15125 g		Tonerde[1]: 3·872 g		
a	C_K	C_T	C_{KT} (zusammen)	C_{KT} (getrennt)
0·1035	0·0679	0·0995	0·0664	0·0631

im Bereiche der Fehlergrenzen und sind zum Teil, wie ich mich überzeugen konnte, darauf zurückzuführen, dass sich das Aceton unumgänglich ein wenig verflüchtigt hatte.

Merklich verwickelter liegen die Verhältnisse bei den Farbstofflösungen. Es wurden einige basische Farbstoffe, nämlich Methylenblau, Kristallviolett, Neufuchsin und Auramin untersucht, sowohl mit gleichsinnig geladenen Adsorbenzien (Kohle + Wolle; Kohle + Kaolin) wie mit entgegengesetzt geladenen (Kohle + Tonerde usw.). Die Konzentration der Farbstofflösungen wurde kolorimetrisch bestimmt.

Die Ergebnisse waren recht merkwürdig; während sich Methylenblau namentlich so wie die Säuren, Basen und Aceton verteilt, war bei den drei anderen die Adsorption mit zwei getrennten Adsorbenzien eine andere als in ihrem Gemisch. Aber die drei Farbstoffe verhielten sich nicht gleichartig: bei Kristallviolett wurde die Adsorption durch Kohle durch die Anwesenheit der nichtadsorbierenden Tonerde im Gemische verringert; dies lässt sich erklären, wenn man annimmt, dass die entgegengesetzt geladenen Adsorbenzien sich gewissermassen absättigen. Bei Neufuchsin und Auramin dagegen wird — ähnlich wie im Gemisch Kohle + Wolle + Aceton — im Gemisch stärker adsorbiert, als wenn die Kohle allein oder von der Tonerde getrennt adsorbiert. Hierfür liess sich bisher noch keine Deutung finden.

[1]) Neues Präparat.

Es sind Versuche im Gange, die voraussichtlich bald veröffentlicht werden können, und von denen im weitern Aufklärung wohl zu erhoffen ist.

Zusammenfassung.

Es ist hier zum ersten Male die Adsorption in Gegenwart zweier Adsorbenzien untersucht worden. In den Versuchen war ich bestrebt erstens, die in Gegenwart zweier Adsorbenzien sich in einem System einstellenden Adsorptionsgleichgewichte zu bestimmen, und zweitens, die dabei auftretende Frage in Angriff zu nehmen, ob der gegenseitige Einfluss zweier verschieden geladener Adsorbenzien nicht etwa in irgendwelcher Weise die Grösse der Adsorption verändere.

1. Es zeigte sich, dass unabhängig von der Natur der Adsorbenzien (Kohle, Wolle, Tonerde, Meerschaum, Quarz), falls die verwendeten Lösungen (anorganische und organische Säuren, Basen und Aceton) nicht allzu verdünnt waren, eine Art Koexistenzprinzip gilt, d. h. die vom Gemische zweier Adsorbenzien adsorbierte Menge ist der Summe der von ihnen einzeln adsorbierten Mengen gleich. Sind aber die Lösungen sehr verdünnt, dann wird eine kleinere Menge adsorbiert, als man nach dem Koexistenzprinzip erwarten könnte.

2. Bei Lösungen von Säuren, Basen und zum Teil noch bei Aceton ist es für die Grösse der Gleichgewichtskonzentration ohne Einfluss, ob die beiden Adsorbenzien zusammen sind oder in getrennten Räumen sich befinden. Bei Farbstofflösungen dagegen scheinen sich verschiedene Gleichgewichtskonzentrationen einzustellen.

Die vorliegende Arbeit wurde zum Teil in der Techn. Hochschule in Braunschweig, zum Teil in der Warschauer Wissenschaftlichen Gesellschaft ausgeführt. Herrn Prof. Dr. H. Freundlich spreche ich auch hier für die vielfältige Unterstützung, sowie für das Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat, meinen herzlichsten Dank aus.

Braunschweig, Phys.-chem. Institut d. H. Techn. Hochschule.
Warschau, Warschauer Wissenschaftliche Gesellschaft.

Über den Element- und Atombegriff in Chemie und Radiologie.

Von
Fritz Paneth.

(Eingegangen am 12. 11. 15.)

1. Notwendigkeit einer Revision der Definitionen.

Der Begriff des Elements in dem heute in der Chemie üblichen Sinne wurde bekanntlich von Boyle in die Wissenschaft eingeführt, der des Atoms von Dalton. Boyle bezeichnete als „Element" jeden Stoff, der nicht weiter zerlegt werden kann; auch auf atomistische Vorstellungen ging er an vielen Stellen seiner Schriften ein, doch blieb dieser Teil seines Systems ohne wesentlichen Einfluss auf die weitere Entwicklung der Chemie — warum, werden wir später zu besprechen Gelegenheit haben, — bis Dalton ähnliche Anschauungen schärfer präzisierte und namentlich durch die Annahme ergänzte, dass alle Atome eines Elements gleiches Gewicht haben. Auf dieser Grundlage: Es gibt soviel Arten absolut gleicher Atome, wie Elemente, baut sich die ganze chemische Wissenschaft der Folgezeit auf, und es ist wohl überflüssig an dieser Stelle darauf hinzuweisen, wie ausserordentlich fruchtbar sich die beiden Begriffe Element und Atom gerade in dieser gegenseitigen Beziehung erwiesen haben.

Wir wollen im folgenden untersuchen, ob der Satz von der gleichen Anzahl der Element- und Atomarten auch heute noch seine Gültigkeit behauptet, nachdem die physikalische und chemische Forschung der letzten Jahre über Elementzerfall, Atomstruktur und „isotope Elemente" so neuartige und revolutionäre Ansichten entwickelt hat, bzw. in welcher Weise die Definition der beiden Begriffe geändert werden müsste, wenn man an seiner Gültigkeit festhalten wollte.

Ein genaueres Eingehen auf die Vor- und Nachteile der verschiedenen Definitionsmöglichkeiten scheint uns besonders aus dem Grunde notwendig, dass gegenwärtig in der Radiochemie ein anderer Elementbegriff in Verwendung steht, als in der Chemie. Dieser eigenartige Zustand konnte sich herausbilden, weil sich die neue Wissenschaft un-

abhängig von der Chemie entwickelt hat, mit anderen Stoffen und anderen Methoden. Unbedenklich war er nur solange, als die beiden Gebiete völlig getrennt blieben. Dies trifft heute schon nicht mehr zu, künftig werden die Berührungspunkte noch zahlreicher werden und eine Klarstellung, was man von nun an unter einem „chemischen Element“ verstehen will, ist darum erforderlich. Die Definition wird nicht den Gewohnheiten der Radiochemie auf Kosten der allgemeinen Chemie allzu sehr Rechnung tragen dürfen, woraus sich naturgemäss ergibt, dass bei Beurteilung dieser Frage ein möglichst konservativer Standpunkt am angemessensten ist.

2. Historischer Rückblick.

Jeder Neudefinierung muss „eine genaue Bekanntschaft mit der Geschichte des bestimmten Wortes vorangehen, weil sonst Gefahr besteht, dass ein wertvoller Teil der Bedeutung fallen gelassen wird“[1]. Wir wollen darum zunächst die Frage zu beantworten suchen, worin hauptsächlich der Wert der im 19. Jahrhundert üblichen Definitionen des chemischen Element- und Atombegriffs — zum Unterschied von den mannigfaltigen philosophischen und alchemistischen Fassungen — gelegen war. Bezüglich des Elementbegriffs geht dies besonders klar aus einer Stelle des Lehrbuchs von Lavoisier[2] hervor, die wir darum im Wortlaut hierher setzen wollen.

„Man wird vielleicht erstaunen, in diesem chemischen Elementarwerk kein Kapitel über die uranfänglichen Bestandteile und Elemente der Körper zu finden: allein hier muss ich bemerken, dass dieser Hang zum Verlangen, dass alle Naturkörper nur aus drei oder vier Elementen zusammengesetzt sein sollen, von einem Vorurteil abstammt, das wir ursprünglich den griechischen Philosophen zu danken haben. Die Voraussetzung von vier Elementen, welche durch ihre mannigfachen Verhältnisse alle uns bekannten Körper bilden, ist eine blosse Hypothese .... Alles was man über die Anzahl und Natur dieser Elemente sagen kann, schränkt sich meiner Meinung nach bloss auf metaphysische Untersuchungen ein. ... Verbinden wir aber mit dem Ausdruck Element oder Grundstoff der Körper den Begriff des höchsten Ziels, das die chemische Analyse erreicht, so sind alle Substanzen, die wir noch durch keinen Weg haben zerlegen können, für uns Elemente. ... Sie wirken vor unseren Augen als einfache Körper und

[1] J. St. Mill, Logik, Buch IV, Kapitel IV.

[2] Lavoisier, Traité élémentaire de chimie (Übersetzung von Hermbstädt, Berlin 1803, S. 12ff.).

wir dürfen sie nicht eher für zusammengesetzt halten, als in dem Augenblick, wo Erfahrungen und Beobachtungen uns davon Beweise gegeben haben."

Wir sehen, der Elementbegriff in der Fassung von Lavoisier — der sich hierin völlig an Boyle anschliesst — ist vor allem viel bescheidener als der der Naturphilosophen. Er will nur „das höchste Ziel der chemischen Analyse" bezeichnen, nicht aber die letzten Bausteine der Welt. Die Annahme einer beliebig grossen Anzahl von Elementen, denen als unveränderliche Merkmale ihre zahlreichen verschiedenen Eigenschaften zukommen, ist freilich gleichbedeutend mit dem vorläufigen Aufgeben eines Grundprinzips der Naturerklärung, Zurückführung der Qualitäten auf Quantitäten, das schon den griechischen Philosophen seit Leukipp vorgeschwebt hatte und dem heute wie in jenen Tagen die physikalische Naturforschung zustrebt. Der neue Elementbegriff genügte allen chemischen Ansprüchen aber so vollkommen, dass der prinzipielle Verzicht, dem er seine grosse Verwendbarkeit verdankte, wohl nur wenigen der auf Lavoisier folgenden Chemiker zum Bewusstsein kam; ja der grösste Aufschwung der Chemie datiert gerade von dem Zeitpunkt, wo derselbe Verzicht, den für den Elementbegriff Boyle und Lavoisier vollzogen hatten, auch für den Atombegriff geleistet war. Das ist der Schritt, den mit Entschiedenheit erst Dalton bei der Aufstellung seiner qualitativen Atomtheorie tat.

Der Atombegriff Leukipps und Demokrits ist von der Vorstellung einer einheitlichen Weltmaterie untrennbar; die kleinsten Teilchen, aus denen sich das Weltall zusammensetzt, unterscheiden sich nur durch ihre Gestalt, Grösse und Bewegung, also durch quantitative Bestimmungen — ein stofflicher Qualitätsunterschied ist mit dem Fundament des ganzen Systems unvereinbar. Boyle schuf als experimentierender Chemiker den Begriff des chemischen Elements, als Theoretiker und Philosoph aber hielt er mit Entschiedenheit an dem Gedanken einer Urmaterie fest; ganz im Anschluss an die Atomistiker erklärt er darum die qualitative Verschiedenheit der Stoffe als entstanden durch verschiedene Aneinanderlagerung der kleinsten Teilchen des Urstoffs und ist von der Zusammengesetztheit der chemischen Elemente fest überzeugt[1]. Wenn bei chemischen Verbindungen und

[1]) Vgl. z. B. das über den Schwefel Gesagte [Appendix ad Chymistam Scepticum, (Genf 1694), p. 37]: Animadverto, quod sulphur ipsum fiat ex eadem universali materia, ex qua cetera corpora constant, et nihil aliud sit quam coalitio quarundam eius particularum, quarum aggregatum quoniam habet talem contexturam, talem motionem etc. proprietates illas acquirit, propter quas corpus sulphuris nomen sortitur.

Zersetzungen die Elemente erhalten bleiben, so kann dies nur auf einer relativen Beständigkeit ihrer Teilchen beruhen[1]; die „corpuscula auri et mercurii" z. B. sind nach Boyle selber zusammengesetzt aus kleineren Partikeln, gehen aber „illaesa manente ipsorum natura" in die verschiedensten chemischen Verbindungen ein[2].

Bewundernd erkennen wir, dass Boyle vor einem Viertel Jahrtausend im Prinzip denselben Weg einschlug, um die Vielheit der chemischen Grundstoffe mit seinem Bedürfnis nach einheitlicher Welterklärung zu versöhnen, wie auf Grund eines unendlich reicheren Tatsachenmaterials die heutige Elektronentheorie der Materie; was für Boyle nur philosophisches Postulat war — ihm fehlte ja jede Möglichkeit, die Zusammengesetztheit von Stoffen zu beweisen, die die chemische Analyse nicht zerlegen konnte — das ist heute gleichzeitig eine naturwissenschaftliche Theorie. Doch gerade die Tiefe von Boyles Naturauffassung[3], die sich in seiner Atomlehre offenbart, war für eine unmittelbare Wirkung dieser Lehre auf den Fortschritt der Chemie nicht günstig. Er erstrebte eine Zurückführung der stofflichen Qualitäten auf quantitative Verschiedenheiten und dazu sollten ihm Leukipps Atome helfen; die Einführung dieses Gedankens machte aber den Begriff des chemischen Elements naturgemäss unsicherer und die nur relativ beständigen Teilchen, aus denen seine Elemente bestehen, konnten in seinem System keine so hervorragende Rolle spielen, wie sie später den Daltonschen Atomen zukam.

Daltons Atomtheorie können wir uns vorstellen als hervorgegangen aus derjenigen Boyles, indem alles Hypothetische, was nicht zur Erklärung chemischer Tatsachen dienen konnte, weggestrichen wurde[4]. Die kleinsten Teilchen der Urmaterie, aus denen erst die Bestandteile der Elemente aufgebaut sind, können bei chemischen Untersuchungen keine Rolle spielen, da für diese ja die Elemente unzerlegbar

---

[1]) Vix a quoquam negabitur, corpuscula compositae naturae in omnibus chymicorum exemplis pro elementaribus posse haberi [Chymista Scepticus (Genf 1680) p. 63].

[2]) Chymista Scepticus, ebenda, p. 15.

[3]) F. A. Lange (Geschichte des Materialismus) stellt Boyle als wissenschaftlichen Denker neben Newton, ein Urteil, das vom Standpunkt heutiger Naturwissenschaft aus betrachtet vielleicht noch begründeter scheint, als zur Zeit, da es geschrieben wurde.

[4]) Der historische Vorgang war ein anderer, da Daltons Atomtheorie aus physikalischen Betrachtungen erwachsen ist und nicht auf Boyle, sondern auf Newton zurückgeht [vgl. seine eigene Darstellung in Roscoe und Harden, Daltons Atomtheorie (Leipzig 1898), S. 14ff.]. Auch seine Ablehnung der Urmaterie stützt sich auf Newtons Autorität (ebenda S. 104 u. 114).

sind: wir dürfen als Chemiker uns darum mit der Annahme qualitativ verschiedener Atome begnügen.

Erst in Verbindung mit dem Daltonschen Atombegriff — die kleinsten Teilchen, die bei chemischen Vorgängen eine Rolle spielen, sind qualitativ verschieden — konnte die Boylesche Definition des chemischen Elements ihre volle Fruchtbarkeit entfalten. Das Ziel universeller, philosophischer Welterklärung wurde dadurch zunächst beiseite gelassen, für die Chemie aber die Grundlage zu ihrer grossartigen Entwicklung gelegt. In der Beschränkung zeigte sich der Meister!

Nachdem wir so in Erinnerung gebracht haben, welche Formulierung der Element- und Atombegriff erhalten musste, um der Chemie als einer Spezialwissenschaft Nutzen zu bringen, werden wir leicht den Standpunkt finden, von dem aus die Erweiterungen und Veränderungen der beiden Begriffe durch neuere Forschungen beurteilt werden müssen.

3. Die wichtigsten Entdeckungen der letzten Jahre, die sich auf den Element- und Atombegriff beziehen.

In erster Linie ist hier der Elementzerfall zu erwähnen, der durch die radioaktiven Erscheinungen enthüllt wurde. Bekanntlich fanden die zuerst völlig unbegreiflichen Beobachtungen über dauernde Aussendung von Wärme und Strahlen ohne äussere Energiezufuhr bis in die kleinsten Details eine Erklärung durch die Hypothese von Rutherford und Soddy, dass die Atome der radioaktiven Elemente sich unter Entwicklung bedeutender Energiemengen in andere Atome verwandeln; andere Atome bedeutete in der Auffassung der Chemie soviel wie ein anderes Element, und tatsächlich ist es von Anfang an eine der stärksten Stützen der Zerfallshypothese gewesen, dass der radioaktive Prozess zum Auftreten neuer radioaktiver Elemente führt.

Eine zweite Entdeckung von nicht geringerer Tragweite, die ebenfalls dem Studium der radioaktiven Substanzen zu danken ist, ist die der Isotopie. Die „neuen radioaktiven Elemente" waren durch die Art ihrer Strahlung, ihre Lebensdauer und ihre genetischen Beziehungen als voneinander verschieden erkannt, einzelne unter ihnen glichen einander in ihren chemischen Reaktionen aber so völlig, dass sie, einmal miteinander gemischt, durch keine analytische Kunst wieder isoliert werden konnten[1]); man ordnete sie im periodischen System der Ele-

[1]) Am eingehendsten untersucht sind die Fälle des Radium—Mesothorium [vgl. F. Soddy, Trans. Chem. Soc. 99, 72 (1911)], Ionium—Thorium [vgl. B. Keetmann, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 6, 265 (1909); C. Auer v. Welsbach

mente „auf demselben Platz“ ein[1]) und Soddy schlug darum zu ihrer Bezeichnung den Ausdruck „isotop“ vor. Man konnte aus der Entstehungsgeschichte, z. B. von Radium *D*, mit Sicherheit schliessen, dass es nicht nur in seinen radioaktiven Eigenschaften, sondern sogar im Atomgewicht von Blei wesentlich (um etwa vier Einheiten) verschieden ist; um so merkwürdiger musste die Tatsache ihrer absoluten chemischen Gleichheit erscheinen. Eine direkte experimentelle Bestätigung, dass Verschiedenheit des Atomgewichts Übereinstimmung der chemischen Eigenschaften nicht ausschliesst, hat die Untersuchung von Bleiproben aus verschiedenen Mineralien gebracht[2]), und ganz kürzlich ist es gelungen, denselben Beweis auch bei Ionium—Thorium zu führen[3]). Besonders hervorzuheben ist zum Zweck vorliegender Erörterungen noch die Tatsache, dass Radium *G* und Blei einerseits, Ionium und Thorium andererseits auch in ihren Spektren keine Unterschiede erkennen liessen[4]), und dass ihre Atome einander bei allen chemischen und elektrochemischen Reaktionen so vollständig vertreten können, dass man zur formelmässigen Darstellung am einfachsten als Konzentration die Summe der beiden Atomarten einsetzt[5]).

Als dritte experimentelle Tatsache, die in diesem Zusammenhange wichtig erscheint, wollen wir die Auffindung einer Gesetzmässigkeit in den Röntgenspektren der Elemente hervorheben. Da sie vor noch nicht langer Zeit entdeckt wurde und in chemischen Kreisen weniger bekannt sein dürfte, für die Frage nach der Definition des Elementbegriffs aber von fundamentaler Bedeutung ist, empfiehlt es sich vielleicht, hier etwas näher darauf einzugehen.

Die Untersuchung wurde ermöglicht durch die Entdeckung von

Zeitschr. f. anorg. Chemie **69**, 353 (1911)] und Radium *D*—Blei [vgl. G. v. Hevesy u. F. Paneth, Monatshefte f. Chemie **34**, 1393 (1913)].

[1]) D. Strömholm u. The Svedberg, Zeitschr. f. anorg. Chemie **63**, 197 (1909); A. Russel, Chem. News **107**, 49 (1913); K. Fajans, Physik. Zeitschr. **14**, 131 (1913), Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 422 (1913); F. Soddy, Chem. News **107**, 97 (1913), Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **10**, 188 (1913).

[2]) T. W. Richards u. M. Lembert, Zeitschr. f. anorg. Chemie **88**, 429 (1914); O. Hönigschmid u. St. Horovitz, Monatshefte f. Chemie **36**, 355 (1915); F. Soddy u. H. Hyman, Journ. Chem. Soc. **105**, 1402 (1914); F. Soddy, Nature **94**, 615 (1915); M. Curie, Compt. rend. **158**, 1676 (1914).

[3]) O. Hönigschmid, Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 18 (1916).

[4]) O. Hönigschmid u. St. Horovitz, loc. cit.; F. Exner u. E. Haschek, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. Wien **121**, 175 (1912); A. Russell u. R. Rossi, Proc. Roy. Soc. **87**, 478 (1912); O. Hönigschmid, loc. cit.

[5]) G. v. Hevesy u. F. Paneth, Monatshefte f. Chemie **34**, 1593 (1913); **36**, 75 (1915); Physikal. Zeitschr. **15**, 797 (1914); **16**, 45 (1915).

Laue, Friedrich und Knipping[1]), dass Röntgenstrahlen beim Auftreffen auf ein Kristallgitter zu Interferenzerscheinungen Anlass geben. Diese Forschungen wurden theoretisch und experimentell von W. H. und W. L. Bragg[2]) weiter geführt, welche für die Spiegelung von Röntgenstrahlen an einer Netzebene eines Kristalls die Gleichung aufstellten $n\lambda = 2d . \cos\varphi$; sie drückt aus, dass ein Interferenzmaximum für eine Wellenlänge λ stets dann auftritt, wenn die Cosinus der Einfallswinkel φ obiger Gleichung genügen. Für die Maxima verschiedener Ordnung ($n = 1, 2, 3 \ldots$) müssen also die $\cos\varphi$ im Verhältnis der ganzen Zahlen stehen. d bedeutet die Gitterkonstante des betreffenden Kristallgitters; nachdem es den Herren Bragg bei einem Kristall (*NaCl*) gelungen war, den Zahlenwert von d zu ermitteln, war die Möglichkeit geschaffen, die Wellenlänge λ einer bestimmten Röntgenstrahlung in absolutem Mass zu bestimmen. Nun hängt die Wellenlänge der Röntgenstrahlen von dem Material der Antikathode ab, von der sie ausgehen; man spricht von der „charakteristischen Röntgenstrahlung" des betreffenden Stoffes. Jedes Element sendet Strahlen mehrerer Wellenlängen aus, diese stehen aber in ihrer Intensität und Frequenz stets in demselben Verhältnis zueinander, so dass es leicht ist, die korrespondierenden Linien verschiedener Elemente zu erkennen. Für diese korrespondierenden Linien hat nun Moseley[3]) eine ausserordentlich wichtige Gesetzmässigkeit entdeckt, die wir am anschaulichsten etwa folgendermassen aussprechen können: Wenn wir die Elemente in der Reihenfolge ihrer Atomgewichte in gleichen Abständen auf der Ordinate, die Quadratwurzel aus der Frequenz, die eine beliebige charakteristische Röntgenlinie bei jedem Element besitzt, auf der Abszisse auftragen, so liegen die für die einzelnen Elemente dadurch erhaltenen Punkte auf einer Geraden[4]). Dies spricht, wie Moseley betont, mit grösster Wahrschein-

[1]) W. Friedrich, P. Knipping u. M. Laue, Sitzber. München 1912, S. 303; Ann. d. Phys. **41**, 971 (1913). Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **11**, 308 (1914).

[2]) W. H. u. W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. **88**, 428 (1913); W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. **89**, 248 (1913) und 468 (1914). Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **11**, 346 (1914).

[3]) H. G. I. Moseley, Phil. Mag. **26**, 1024 (1913); **27**, 703 (1914).

[4]) Die sehr geringen Abweichungen, die die Kurve von einer Geraden zeigt, sind systematisch und beeinträchtigen ihre Verwendbarkeit für die später erwähnten Schlüsse darum gar nicht. Die Reihenfolge der Atomgewichte darf an drei Stellen nicht befolgt werden: *Ar* muss vor *K*, *Co* vor *Ni*, *Te* vor *I* [M. de Broglie, Compt. rend. **158**, 1785 (1914)] eingereiht werden, ein Beweis, dass die chemischen Eigenschaften, die bei der Einordnung ins periodische System dieselben Umstellungen erforderlich gemacht haben, in näherer Beziehung zur Kernladung stehen als zum Atomgewicht.

lichkeit für die Annahme, dass jedem Element eine fundamentale physikalische Grösse zukommt, die sich — anders als das Atomgewicht — von einem Element zum nächsten stets um genau den gleichen Betrag ändert; sonst wäre es ja unverständlich, warum eine Anordnung der Elemente in gleichen Abständen voneinander die oben erwähnte Gesetzmässigkeit zutage treten liesse. Diese Grösse ist nach der Rutherford-Bohrschen Atomtheorie[1]) jedenfalls die Zahl der Elementarladungen des positiven Atomkerns (die „Kernladungszahl"), die also durch Moseleys Untersuchungen einer experimentellen Bestimmung zugänglich geworden ist und als exaktere Grundlage eines Systems der Elemente dienen zu können verspricht, als das Atomgewicht. Aber auch ohne auf die atomtheoretische Bedeutung der Grösse einzugehen, lassen sich bloss aus der von Moseley entdeckten Gesetzmässigkeit für die Chemie wichtige Schlüsse ziehen, da durch sie eine vollkommen eindeutige Anordnung sämtlicher Elemente gegeben ist.

Ein Vergleich des sogenannten periodischen Systems der Elemente mit diesem „linearen", wie wir das von Moseley nennen können, liegt nahe. Mendelejeff und Lothar Meyer zeigten, dass die meisten Eigenschaften der Elemente sich periodisch ändern, wenn man diese nach den Werten ihrer Atomgewichte ordnet; Moseley entdeckte eine Grösse — die Wurzel aus der Frequenz der charakteristischen Röntgenlinien —, die sich linear ändert, wenn man an Stelle des Atomgewichts die Ordnungszahl des betreffenden Elements (auch seine „Atomnummer" genannt) der Einteilung zugrunde legt[2]). Das periodische System ermöglichte es Mendelejeff, Existenz und Eigenschaften noch unentdeckter Elemente vorauszusagen; das lineare System leistet in der Voraussage der Existenz von Elementen noch mehr: Bei den seltenen Erden ist bekanntlich das periodische System unterbrochen, wir können nicht erschliessen, wieviel Elemente in diesem Bereich zu erwarten sind[3]), die Gesetzmässigkeit in den Röntgenspektren erleidet aber keine

[1]) E. Rutherford, Phil. Mag. **21**, 669 (1911), **27**, 488 (1914); van den Broek, Phys. Zeitschr. **14**, 32 (1913); Nature **92**, 372 u. 476 (1913); **93**, 7 (1914); N. Bohr, Phil. Mag. **26**, 1, 476 und 857 (1913); **27**, 506 (1914); **30**, 394 (1915).

[2]) Auch die spezifische Wärme ist eine Eigenschaft, die sich im wesentlichen nicht periodisch, sondern linear ändert [Gesetz von Dulong und Petit. Für die leichten Elemente ist eine Periodizität mit dem Atomvolumen nachgewiesen; vgl. L. Meyer, Die Atome und ihre Eigenschaften (Breslau 1896), S. 144; F. Richarz, Wied. Ann. **48**, 708 (1893); U. Behn, Ann. d. Phys. **1**, 257 (1900)]; die von Moseley entdeckte Beziehung gilt aber, zum Unterschied von diesem Gesetz, ausnahmslos und mit einer unvergleichlich viel höheren Genauigkeit.

[3]) Wenn man, wie dies Mendelejeff und viele seiner Nachfolger taten, die 8., 9. und 10. Reihe nach Analogie der grossen Perioden ausfüllt, so sind (bei An-

Ausnahme, jedem Element aus der Gruppe der seltenen Erden ist also durch seine charakteristische Strahlung ein bestimmter Platz angewiesen und die lineare Beziehung bleibt nur dann erhalten, wenn wir eine einzige Lücke — zwischen Neodym und Samarium — annehmen, also folgern, dass ein einziges Element, das mit der Atomnummer 61, hier noch unentdeckt ist. Ebenso ergibt sich auch mit Bestimmtheit, dass die Elemente 43, 75 und — nach radioaktiven Betrachtungen, die damit in Zusammenhang stehen[1]) — 85 und 87 noch unbekannt sind. Die Prophezeiung der Eigenschaften neuer Elemente ist dagegen auf Grund des periodischen Systems besser möglich, da uns das lineare von den vier Mendelejeffschen „Atomanalogen" nur die beiden „Reihennachbarn" angibt, zum Erschliessen der chemischen Eigenschaften aber die beiden „Gruppennachbarn" noch wichtiger sind.

Die Stellung der noch unentdeckten Elemente ergibt sich aus folgender Tabelle der Atomnummern sämtlicher Elemente.

1 *H*	13 *Al*	25 *Mn*	37 *Rb*	49 *In*	61 —	73 *Ta*	85 —
2 *He*	14 *Si*	26 *Fe*	38 *Sr*	50 *Sn*	62 *Sm*	74 *W*	86 *Em*
3 *Li*	15 *P*	27 *Co*	39 *Y*	51 *Sb*	63 *Eu*	75 —	87 —
4 *Be*	16 *S*	28 *Ni*	40 *Zr*	52 *Te*	64 *Gd*	76 *Os*	88 *Ra*
5 *B*	17 *Cl*	29 *Cu*	41 *Nb*	53 *I*	65 *Tb*	77 *Ir*	89 *Ac*
6 *C*	18 *Ar*	30 *Zn*	42 *Mo*	54 X	66 *Dy*	78 *Pt*	90 *Th*
7 *N*	19 *K*	31 *Ga*	43 —	55 *Cs*	67 *Ho*	79 *Au*	91 *Bv*
8 *O*	20 *Ca*	32 *Ge*	44 *Ru*	56 *Ba*	68 *Er*	80 *Hg*	92 *U*
9 *F*	21 *Sc*	33 *As*	45 *Rh*	57 *La*	69 *Tu* I	81 *Tl*	
10 *Ne*	22 *Ti*	34 *Se*	46 *Pd*	58 *Ce*	70 *Tu* II[2])	82 *Pb*	
11 *Na*	23 *V*	35 *Br*	47 *Ag*	59 *Pr*	71 *Yb*(*Ad*)	83 *Bi*	
12 *Mg*	24 *Cr*	36 *Kr*	48 *Cd*	60 *Nd*	72 *Lu*(*Cp*)	84 *Po*	

nahme einer Nullten Gruppe) 20 Elemente zwischen *Ba* und *Ta* zu erwarten; Moseleys Forschungen liefern aber den strikten Nachweis, dass nur 16 Elemente dazwischen liegen können, das periodische Gesetz in diesen Reihen also gar nicht im gewöhnlichen Sinn erfüllt sein kann und darum auch alle Schlüsse, die z. B. auf die Existenz des oft gesuchten höheren Homologen des *Te* gezogen wurden, ohne Begründung sind. Wenn uns das lineare System aber bestätigt, dass an einer bestimmten Stelle des periodischen eine Atomnummer frei ist, dann kann man mit grosser Wahrscheinlichkeit die Existenz des betreffenden Elementes und seine Eigenschaften voraussagen (Element 43, 75, 85, 87). Übrigens sei erwähnt, dass Mendelejeff selber keine detaillierten Voraussagen über Elemente der neunten Reihe gemacht hat und geneigt war, für die zahlreichen Lücken des Systems in dieser Gegend „einen Grund in der Natur der Elemente" anzunehmen. [Ann. d. Chem. u. Pharm. 8. Supplementband, S. 133 (1872)].

[1]) Vgl. F. Soddy, Nature **92**, 399 u. 452 (1913); Die Chemie der Radioelemente II. (Leipzig 1914), S. 74.

[2]) Wenn man die Existenz des von C. Auer v. Welsbach entdeckten *Tu* II

Isotope, z. B. Blei und Radium *B* haben die gleiche Atomnummer[1]).

Die Bedeutung von Moseleys Arbeit für unsere Frage liegt hauptsächlich darin, dass sie zu einer Zeit, wo die Entdeckung zahlreicher neuer „Elemente" durch die Radiumforschung den Rahmen des periodischen Systems zu sprengen drohte und gleichzeitig seine Grundlage erschüttert wurde durch die Erkenntnis, dass dem Atomgewicht bei weitem keine so enge Beziehung zum chemischen Charakter zukommt, wie man bei seiner Aufstellung angenommen hatte, die Möglichkeit einer strengen Systematik der Elemente auf Grund ihrer Hochfrequenzspektren zeigte, und dadurch zugleich die Bedeutung der in der Zahl scharf begrenzten alten chemischen Typen gegenüber dem Schwarm der neu hinzugekommenen und sich täglich noch vermehrenden Radioelemente in helles Licht setzte. Der alte Elementbegriff erhält durch sie seine stärkste Stütze.

4. Der Standpunkt der Chemie.

Nach Aufstellung der Zerfallshypothese von Rutherford und Soddy tauchte naturgemäss die Frage auf, ob der Begriff des Atoms noch weiter beibehalten werden sollte; sie wurde wohl allgemein bejaht. Und wenn wir uns erinnern, dass schon Boyle die chemisch unzerlegbaren Teilchen nicht als letzte Bausteine angesehen hatte, dass von Prout der Versuch herrührt, alle Elemente als bestehend aus *H*-Atomen nachzuweisen, dass ähnliche Schlüsse von Lockyer aus der Linienarmut der Spektren heisser Sterne gezogen wurden, und dass das periodische System ebenso wie die Kompliziertheit der Serienspektren den Gedanken an eine Struktur der Atome nie ganz hatte verschwinden lassen, ohne dass die Chemiker sich veranlasst gesehen hätten, vom Daltonschen Atombegriff abzugehen, so ist wohl selbstverständlich, dass auch die Erscheinungen der Radioaktivität, die ja mit den chemischen Verwandlungen nichts zu tun haben, keinen Grund boten, an dem in der Chemie so vorzüglich bewährten Begriff etwas Wesentliches zu ändern[2]). Nur dass auf die Möglichkeit spontanen Zerfalls in den Definitionen von Element und Atom schon Rücksicht genommen werden musste durch Formulierungen wie: Elemente sind Stoffe, die bei allen chemischen Reaktionen unver-

nicht als ganz erwiesen betrachtet, muss man, wie es manche tun, 6 Elemente als noch unentdeckt annehmen.

[1]) F. Soddy, loc. cit. E. Rutherford u. C. Andrade, Phil. Mag. **27**, 854 (1914).

[2]) Treffend bemerkt Soddy, dass die Frage, ob ein Atom zerfallen könne, mehr etymologische als naturwissenschaftliche Schwierigkeiten biete (Die Natur des Radiums, Leipzig 1909, S. 151).

ändert bleiben, Atome sind die kleinsten Teilchen, in die ein Element durch äussere Einwirkungen zerlegt werden kann. Der Satz, dass jedes Element aus einer bestimmten Art von Atomen aufgebaut ist, erfuhr aber keine Änderung, ja gerade das Auftreten neuer Elemente beim Atomzerfall war eine Bestätigung dafür.

Weit schwerer ist es, die Tatsache der Isotopie mit den herkömmlichen Begriffen zu vereinigen. Soll man Isotope, z. B. Blei vom Atomgewicht 206·0 und vom Atomgewicht 207·2, oder Radium und Mesothorium als ein und dasselbe oder als zwei verschiedene chemische Elemente bezeichnen?

Die Entscheidung, ob zwei Stoffe, die wegen ihrer chemischen Unzerlegbarkeit nach der Boyleschen Definition als Elemente anzusehen sind — z. B. in einem Meteor gefundenes und aus einem irdischen Erz dargestelltes Eisen — ein und dasselbe Element sind, wurde bisher durch die ausnahmslose Gültigkeit einer bestimmten Regel sehr erleichtert, einer Regel, die so selbstverständlich schien, dass sie in den meisten Darstellungen gar nicht erwähnt wird, die Ostwald aber als eigenes Naturgesetz anführt: Wenn zwei Stoffe bezüglich einiger Eigenschaften übereinstimmen, so tun sie es auch bezüglich aller anderen Eigenschaften[1]. Diese in unzähligen Fällen gemachte Erfahrung ermöglichte es bisher, schon wenn nur einige wenige Konstanten zweier Stoffe als gleich gefunden waren, mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass auch in den übrigen kein Unterschied zu beobachten und beide Stoffe darum mit demselben Namen zu bezeichnen seien. Dieses Naturgesetz ist durch Entdeckung der Isotopie ungültig geworden[2]. Wir wissen heute, dass vollständige Übereinstimmung fast sämtlicher Eigenschaften nicht ausschliesst, dass in einzelnen anderen grössere oder geringere Differenzen konstatierbar sind. Während es darum bisher als selbstverständlich galt, dass zwei Stoffe in allen ihren Eigenschaften gleich sein müssen, wenn sie mit demselben Namen belegt werden sollen, ergibt sich nun die Frage, ob nicht in bestimmten Fällen auch die überwiegende Mehrzahl der Eigenschaften dafür ausreichend sein soll, und speziell für den uns hier interessierenden Elementbegriff,

[1]) W. Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie, Leipzig 1899, S. 1. — F. W. Küster, Allgemeine Chemie, Heidelberg 1913, S. 5, drückt dasselbe Gesetz so aus, dass „aus einem uns unbekannten Grunde Eigenschaften nicht beliebig kombiniert worden sind“.

[2]) Schon Ostwald wies auf die Möglichkeit hin, dass es durch spätere Erfahrungen widerlegt werden könne (loc. cit. S. 2).

welche Eigenschaften innerhalb einer gewissen Grenze schwanken dürfen.

Die Definition, die seit Boyle in der Chemie üblich ist, beschäftigt sich mit der Frage gar nicht, eben weil das oben angeführte Naturgesetz als selbstverständlich galt; nach unseren heutigen Kenntnissen müssen wir sie aber durch eine bestimmte Annahme darüber ergänzen, wann zwei Stoffe, deren elementare Natur feststeht, denselben Namen erhalten sollen. Rein logisch betrachtet sind hier beide Wege möglich: Postulierung von absoluter Gleichheit aller Eigenschaften oder Zugestehen einer Schwankungsbreite für einige. Eine nähere Betrachtung wird uns aber zeigen, dass die erstere Alternative, die zunächst als die sinngemässere erscheinen könnte, zu einer völligen Entwertung des Elementbegriffs für die Chemie führen würde.

Nehmen wir folgendes Beispiel. Ein Chemiker habe Blei vom gewöhnlichen Atomgewicht 207·2 dargestellt und bezeichne es, da es nicht weiter zerlegt werden kann, als Element *A*. Aus einem anderen Material erhalte er ein sehr ähnliches Element vom Atomgewicht 206·0, das er Element *B* nennt. Beide Elemente schmelzt er nun in demselben Gefäss und erhält dadurch einen Stoff, der genau so wie die beiden ersten allen Anforderungen entspricht, die an ein chemisches Element gestellt werden, aber ein in der Mitte liegendes Atomgewicht, sagen wir 206·6, zeigt; er muss nun diesem Stoff, da er sich im Atomgewicht von beiden anderen unterscheidet, wieder einen neuen Namen, *C*, geben: Er hat aus zwei Elementen ein neues hergestellt! Der Satz, dass Elemente unerschaffbar sind — auf dem im wesentlichen der Wert des chemischen Elementbegriffs beruht —, wird damit also hinfällig. Ebenso ist es auch möglich, Elemente zu zerstören; z. B. kann das Element *B* nach einmaligem Vermischen mit gewöhnlichem Blei nie wieder gewonnen werden, das Element vom Atomgewicht 206·0 ist dauernd und unwiederbringlich verschwunden.

Ja noch mehr als das! Durch Mischen der beiden Elemente *A* und *B* in verschiedenen Verhältnissen könnte jeder Chemiker eine unbeschränkt grosse Zahl von bleiähnlichen Stoffen mit Atomgewichten zwischen 206·0 und 207·2 darstellen, die sämtlich als eigene Elemente anzusehen wären und die einzeln zu unterscheiden nur die unvermeidlichen Fehler der Atomgewichtsbestimmungen hindern würden. Dadurch würde die Entwertung des chemischen Elementbegriffs vollendet, denn nicht nur die Unerschaffbarkeit und Unzerstörbarkeit, sondern auch die beschränkte Zahl der chemischen Grundstoffe müsste somit aufgegeben werden.

Nun könnte man versuchen, diesen Folgerungen auszuweichen, in-

dem man das Boylesche Merkmal der Unzerlegbarkeit als nicht ausreichend erklärt und als Elemente nur „einheitliche" Stoffe bezeichnet, nicht „Legierungen" zweier Elemente von verschiedenem Atomgewicht. Diese Einschränkung ist aber praktisch nicht durchführbar, weil wir ja auch bei Blei, das aus Mineralien gewonnen wurde, nicht wissen, ob es nicht aus zwei Arten von verschiedenem Gewicht besteht, also auch eine „Legierung" in diesem weiteren Sinne ist; ja es ist sogar recht wahrscheinlich, dass das Blei aus Pechblenden deshalb so verschiedene Atomgewichtswerte zeigt, weil es in der Regel ein Gemenge aus „gewöhnlichem Blei" und Radium *G* ist[1]), und wir müssen die Möglichkeit zugeben, dass sogar das gewöhnliche Blei selber ein Gemenge ist, in dem die Bestandteile stets im gleichen Verhältnis vertreten sind. Es leuchtet ein, dass es ein arger Rückschritt wäre, die Definition des Elements wieder auf eine Eigenschaft zu gründen, die nicht festgestellt werden kann; wir verweisen diesbezüglich auf den oben zitierten Ausspruch von Lavoisier. Und wenn man das Wort Element auf Stoffe aus lauter gleichartigen Atomen beschränken wollte, wäre es auch gewiss sofort notwendig, für alle chemisch nicht weiter zerlegbaren Stoffe statt der seit Boyle üblichen Bezeichnung Element sofort eine neue zu suchen, da dieser Begriff durch die Entdeckung der Isotopie ja nichts von seiner Wichtigkeit für die Chemie eingebüsst hat. An der Boyleschen Definition wird man also jedenfalls festhalten wollen; dann aber zwingt, wie wir oben sahen, die Forderung, dass ein Element in allen Eigenschaften vollständig definiert sein muss, zum Aufgeben einiger Hauptlehrsätze der Chemie.

Den erwähnten Schwierigkeiten kann man nun völlig entgehen, wenn man nicht die Gleichheit aller Eigenschaften fordert, um zwei Elemente mit demselben Namen zu bezeichnen, sondern sich mit der Gleichheit der chemischen Eigenschaften begnügt. Wir wollen diese Einschränkung folgendermassen formulieren, um den erstrebten nahen Zusammenhang mit der Boyleschen (analytisch-chemischen) Definition des Elementbegriffs recht deutlich hervortreten zu lassen: Zwei Elemente werden mit demselben Namen bezeichnet, wenn sie, einmal miteinander gemischt, durch kein chemisches Verfahren wieder getrennt werden können. Im Grunde ist dies nur die konsequente Ausdehnung der Boyleschen Definition auf unser Problem. Mit diesem Satz sprechen wir aus, dass wir Isotope als ein und dasselbe chemische Element ansehen, denn ihre Untrennbarkeit bildet ja ihre charakteristische Eigenschaft.

[1]) O. Hönigschmid und St. Horovitz, Monatshefte f. Chemie **36**, 355 (1915).

Überlegen wir uns nun, welche Folgerungen sich aus dieser Festsetzung ergeben. Zunächst einmal ist es klar, dass wir durch sie davor bewahrt werden, den Satz von der Unerschaffbarkeit und Unzerstörbarkeit der Elemente aufgeben zu müssen; z. B. sind die oben *A*, *B* und *C* genannten Stoffe alle dasselbe Element Blei, und durch ihre Vermischung wird zwar das Atomgewicht geändert, aber kein neues Element erzeugt, denn Verschiedenheit des Atomgewichts bei chemischer Untrennbarkeit ist kein Anlass, nicht mehr von demselben Element zu sprechen.

Auch die unbegrenzte Vermehrung der chemischen Elemente wird dadurch vermieden; denn Gruppen untrennbarer Stoffe (Plejaden) gibt es nur in beschränkter Zahl, und zwar so viele, als Plätze im periodischen System der Elemente vorhanden sind. Diese Zahl ist, wie wir schon oben erwähnt haben, nicht genau feststellbar, wir können aber die Anzahl der Elemente ganz exakt angeben, wenn wir uns an Moseleys Resultat erinnern, dass von Wasserstoff bis Uran 92 Kernladungszahlen verfügbar sind; jeder Kernladungszahl entspricht ein Stoff mit bestimmten chemischen Eigenschaften, die ihn von allen Stoffen mit gleicher Ladungszahl untrennbar, von allen Stoffen mit anderer Ladungszahl aber trennbar machen. Bei unserer Festsetzung können wir das Ergebnis von Moseleys Forschungen also einfach so aussprechen: Es gibt 92 chemische Elemente, von denen 5 noch nicht entdeckt sind[1]). Wenn wir in dieser Weise die von Moseley festgestellten Typen als chemische Elemente bezeichnen, werden wir der grossen Bedeutung der von ihm entdeckten Gesetzmässigkeit am besten gerecht und schliessen uns auch eng an den bisherigen Sprachgebrauch der Chemie an, die unter dieser Bezeichnung seit Lavoisier stets die bekannten chemischen Individualitäten verstanden hat.

Ein weiterer Vorteil unserer Festsetzung liegt darin, dass das charakteristische Spektrum ein Merkmal des chemischen Elements bleibt. Die einzigen Isotope, die bisher spektroskopisch untersucht werden konnten, Radium *G* und gewöhnliches Blei, Thorium und ein Gemisch von 70% Thorium und 30% Ionium, liessen im sichtbaren und ultra-

---

[1]) Wir sehen dabei von der Möglichkeit ab, dass es Elemente mit einer höheren Kernladungszahl als das Uran geben könnte; nach radioaktiven Überlegungen ist das gegenwärtig nicht wahrscheinlich. Auch die hypothetischen Elemente Nebulium und Coronium, die dem Helium vorausgehen und daher die Atomnummern der folgenden Elemente durchwegs um zwei vermehren müssten [Nicholson, Rydberg, referiert nach W. M. Hicks, Phil. Mag. 28, 139 (1914)], wollen wir hier nicht berücksichtigen; es handelt sich wahrscheinlich nicht um eigentliche chemische Elemente, sondern um Vorstufen zu diesen [vgl. J. W. Nicholson, Nature 94, 351 (1914)].

violetten Teil des Spektrums gar keine Unterschiede erkennen[1]), und selbst wenn im ultraroten Gebiet geringe Differenzen nachweisbar sein sollten — was aus theoretischen Gründen nicht unwahrscheinlich ist[2]) —, würden für den Chemiker die spektralanalytischen Methoden für die Frage, ob ein bestimmtes chemisches Element vorliegt, nichts von der Wichtigkeit einbüssen, die ihnen seit Bunsen und Kirchhoff zukommt.

Ähnliches gilt vom elektrochemischen Verhalten der Isotope. Es konnte am Beispiel vom Radium D und Radium G in Bleilösung gezeigt werden, dass der Potentialsprung eines Metalls gegen die Lösung seines Isotops genau denselben Wert besitzt, wie gegen die Lösung seines eigenen Salzes; die bekannte Nernstsche Formel:

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c}{C},$$

die nur für letzteren Fall abgeleitet war, gestattet also ohne weiteres auch den Potentialsprung einer aus Isotopen aufgebauten galvanischen Kette zu berechnen, indem man einfach unter c die Summe der isotopen Ionen versteht. Hierbei ist es gleichgültig, ob die Isotope vollständig gemischt sind oder z. B. die Lösung nur den einen, die Elektrode den anderen Stoff enthält[3]). Diese vollständige Additivität der isotopen Ionen und Atome legt es gleichfalls nahe, sie als dasselbe Element zu bezeichnen, da elektrochemische Messungen ein besonders empfindliches Reagens auf die chemische Natur eines Stoffes sind und wir damit scharf zum Ausdruck bringen, dass die Nernstsche Formel ohne jede Veränderung oder Erweiterung — mit nur einem c — auch auf Isotopensysteme angewendet werden darf. Selbstverständlich ist dann auch bei jeder Benutzung des Massenwirkungsgesetzes von Guldberg und Waage als Ionenkonzentration einfach die Summe der isotopen Ionen einzusetzen[4]), und die Darstellung wird dadurch viel übersichtlicher, als wenn wir Isotope als verschiedene Elemente mit gleichen Eigenschaften einführen wollten.

In einem wichtigen Punkt allerdings muss der Chemiker bei unserer Festsetzung seine Vorstellung von der Natur der chemischen Elemente ändern, in dem es bei Postulierung der Gleichheit sämtlicher Eigen-

---

[1]) Zitate siehe S. 176, Anm. 4.

[2]) Vgl. K. Fajans, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 459 (1914).

[3]) Zitate siehe S. 176, Anm. 5. Einwände dagegen siehe Physik. Zeitschr. **15**, 935 (1914), ihre Widerlegung ebenda **16**, 45 (1915). Vgl. auch Anm. 1 auf S. 196 dieser Arbeit.

[4]) Das Löslichkeitsprodukt eines Gemenges von gewöhnlichem Bleisulfid und Radium G-Sulfid ist demnach einfach zu schreiben: $[Pb^{\cdot\cdot}][S^{--}] = k$, wobei als $Pb^{\cdot\cdot}$ sowohl die gewöhnlichen Blei-Ionen wie die RaG-Ionen zu zählen sind.

schaften nicht nötig wäre: das Atomgewicht ist keine für das Element charakteristische Grösse, sondern kann um mehrere Einheiten schwanken. Dies widerspricht gewiss den in letzter Zeit verbreiteten Anschauungen, steht aber zu dem Wesen und Wert des Elementbegriffs nicht in Gegensatz, wie u. a. daraus hervorgeht, dass T. W. Richards schon vor Entdeckung der Isotopie Untersuchungen darüber angestellt hat, ob das Atomgewicht eines Elements unabhängig von seinem Fundort ist[1]) und seit den erfolgreichen Arbeiten von Richards und Lembert, Hönigschmid und Horovitz, M. Curie und Soddy und Hyman der Sprachgebrauch Eingang findet, von verschiedenen Arten von Blei zu reden. Da das Atomgewicht schwankt, ergibt sich für die Praxis des Chemikers die Folgerung, dass er bei allen quantitativen Arbeiten (z. B. Herstellung einer Normallösung) erst das Atomgewicht der speziellen Probe bestimmen muss, ehe er die gewünschte Menge berechnen kann. Diese Komplikation ist aber natürlich nicht eine Folge unserer Definition, sondern durch die Entdeckung bedingt, dass hier nicht so einfache Verhältnisse vorliegen, wie man früher annahm. Tatsächlich tritt diese Vorschrift erst für Blei und Thorium in Kraft, denn bei anderen Elementen sind Schwankungen noch nicht nachgewiesen worden; während der qualitative Chemiker und Spektroskopiker nur die einheitliche Spezies Blei kennt, muss der quantitative Chemiker verschiedene Arten von Blei unterscheiden mit Atomgewichten zwischen 206·0 und 207·6, verschiedene Arten von Thorium mit Atomgewichten zwischen 231·5 und 232·2[2]).

Da die verschiedenen Arten eines Elements nach ihrer Vermischung nicht mehr zu trennen, ja chemisch nicht einmal mehr nachzuweisen sind, ergibt sich auch eine wichtige theoretische Folgerung. Die von Dalton angestellte Überlegung, „dass die letzten Teilchen aller homogenen Stoffe völlig gleich in Gewicht, Gestalt usw.“ sein müssen[3]) — zu der Ostwald noch im Jahre 1909 bei seiner Neuausgabe bemerken konnte, dass

---

[1]) Vgl. Zeitschr. f. anorg. Chemie **88**, 449 (1914).

[2]) Es wird nötig sein, auch in den Atomgewichtstabellen auf diesen bereits praktisch wichtigen Umstand hinzuweisen; wenn der hier vertretene Standpunkt eingenommen wird, sind dann nicht etwa Radium $G = 206{\cdot}0$ und Ionium $= 230{\cdot}0$ als eigene Elemente anzuführen, durch deren Beimengung die Atomgewichte von Blei und Thorium gefälscht werden, sondern bloss bei letzteren Elementen darauf aufmerksam zu machen, dass ihr Atomgewicht abweichende Werte zeigen kann, falls sie aus Uranmineralien gewonnen worden sind.

[3]) J. Dalton, A New System of Chemical Philosophy (zitiert nach W. Ostwald, Klassiker der exakten Wissenschaften **3**, S. 15).

sie ihre Geltung behalten hat[1]) —, ist dadurch als fehlerhaft erwiesen. Wenn wir Isotope als dasselbe Element bezeichnen, kommen wir also im Gegensatz zu Dalton und seinen Nachfolgern zu der Behauptung, dass die Atome eines Elements untereinander nicht vollständig gleich sein müssen. Auch diese Annahme widerspricht dem Begriff des Elements nicht; hat doch Boltzmann stets die experimentell ermittelten Verbindungsgewichte als Mittelwerte der schwankenden Gewichte der einzelnen Atome angesehen[2]), ohne diesen damit, wie etwa Crookes seinen Metaelementen[3]), irgendwelche chemische Verschiedenheiten zuschreiben zu wollen.

Wohl aber bedarf die oben erwähnte Definition: Atome sind die kleinsten Teilchen, in die ein Element durch äussere Einwirkungen zerlegt werden kann, einer geringen Korrektur. Unter den kleinsten Teilchen versteht der Chemiker nicht die Teilchen kleinsten Durchmessers — der wäre bei isotopen Atomen gleich[4]) —, sondern kleinster Masse; man würde also mit dieser Definition nur die leichtesten der Atome eines Elements umfassen. Da es Teilchen verschiedener Grösse gibt, die als Atome eines Elements zu bezeichnen sind, können wir das Merkmal der Grösse nicht mehr in die Definition aufnehmen. Wenn wir es fortlassen und etwa formulieren: Atome sind die Teilchen, in die ein Element durch äussere Einwirkungen zerlegt werden kann, so können darunter auch Teilchen höherer Ordnung, Moleküle und Komplexe von Molekülen, verstanden werden; sagen wir: Atome sind die Teilchen, die durch chemische Einwirkungen nicht mehr zerlegt werden können, so umfasst diese Definition auch die Bestandteile der Atome, die α-Teilchen und Elektronen. Nur wenn wir beide Grenzen in die Definition aufnehmen, dabei aber über die Grösse der Teilchen nichts aussagen, vermeiden wir diese Fehler. Folgende Definition dürfte korrekt und anschaulich sein: Atome sind jene Bausteine der Materie, bis zu denen die chemische Zerteilung vordringen kann, die selber aber bei allen chemischen Reaktionen unversehrt bleiben.

5. Der Standpunkt der Radiochemie.

Wir glauben im vorstehenden genügend eingehend gezeigt zu haben, dass die Beibehaltung der Boyleschen Definition des Element-

[1]) W. Ostwald, Klassiker der exakten Wissenschaften 3 (Leipzig 1909), S. 28.

[2]) Mündliche Mitteilung seines einstigen Assistenten, Prof. St. Meyer.

[3]) W. Crookes, Die Genesis der Elemente (Braunschweig 1888), S. 27; Nature 94, 367 (1914).

[4]) N. Bohr, Phil. Mag. 26, 501 (1913).

begriffs sich für den Chemiker — dem sich die Isotopie ja nur durch Schwankungen im Atomgewicht eines Elements zu erkennen gibt — durchaus empfiehlt. Aber auch der Radiologe müsste nach den oben vorgeschlagenen Begriffsbestimmungen damit einverstanden sein, dass Isotope, wie z. B. Radium und Mesothorium, Thorium *B* und Aktinium *B* oder Radium *D* und Blei, die bisher in der radiologischen Literatur immer als verschiedene Elemente bezeichnet wurden, nun als Arten desselben Elements gelten.

Diese Ausdrucksweise wird manchen vielleicht bedenklicher vorkommen. Wenn man aber an der chemischen Bedeutung des Elementbegriffs festhält — genauer gesagt: der analytisch-chemischen, die Boyle eingeführt hat —, scheint uns dieser Widerstand nicht berechtigt. Das Ungewohnte, das darin liegt, verschiedene radioaktive Substanzen als dasselbe chemische Element zu bezeichnen, rührt nur daher, dass man bei den Radioelementen die Aufmerksamkeit im allgemeinen viel weniger auf die chemischen als auf die radioaktiven Eigenschaften richtet, durch welche sie entdeckt und charakterisiert wurden, lange bevor über ihre chemische Natur etwas Sicheres bekannt war; das grosse Interesse, das ihnen zugewendet wird, ist auch heute noch hauptsächlich ihrer Aktivität zu danken, und ihre Chemie nimmt bei den meisten Untersuchungen nur eine untergeordnete Stellung ein. Wer aber wirklich radiochemisch zu arbeiten hat, der wird praktisch immer die Betrachtung von Isotopen als eines und desselben Elementes seinen Operationen zugrunde legen, die Abscheidungsmethoden für Radium also einfach auf Mesothor übertragen, Radioblei wie gewöhnliches Blei reinigen, mit Thorium *C* indiziertes Wismut wie einheitliches Wismut behandeln, als Zersetzungsspannung von Radium *A* die von Polonium einsetzen usw.; kurz, er wird sich den Vorteil zunutze machen, dass die radioaktiven Unterschiede für den Chemiker durchaus nicht mehr, sondern noch viel weniger bedeuten als die Unterschiede im Atomgewicht: er braucht sich um sie weder bei qualitativen noch bei quantitativen Arbeiten zu kümmern[1]).

Dass man z. B. Radium *C* bei seiner Entdeckung als ein neues Element auffasste, nicht als eine Art Wismut, ist ganz selbstverständlich, da man von seinen chemischen Eigenschaften nichts wusste, und seine Strahlung — die einzige Eigenschaft, die seine Existenz verriet — dem gewöhnlichen Wismut nicht zukommt. Es bildet das unsterbliche Verdienst von Rutherford und Soddy, überhaupt an eine materielle

[1]) Über Ausnahmen infolge starker Strahlung s. Bericht über d. chem. Reaktionen d. Radioelemente [Jahrbuch d. Radioakt. u. Elektr. **11**, 453 (1915)].

Grundlage jeder Art radioaktiver Strahlung gedacht, jeden charakteristischen Abfall durch Zersetzung eines eigenen Elements erklärt zu haben; von der Isotopie konnten sie damals nichts ahnen. Heute aber darf man wohl daran erinnern, dass die Merkmale, die zur Unterscheidung dieser Elemente dienten, mit der Boyleschen Definition des Elements und ihrer konsequenten Erweiterung nichts zu tun haben und dass der Radiologe eigentlich erst dann von einem neuen Element sprechen darf, wenn die Trennbarkeit von allen bekannten Elementen erwiesen ist; neue radioaktive Konstanten, wie Halbwertszeit, Reichweite, Absorbierbarkeit der Strahlen usw. sind kein Beweis für ein neues Element, sondern nur für eine neue „radioaktive Substanz“ (um den Ausdruck zu verwenden, den Rutherford mit Vorliebe gebraucht)[1].

Sehr wünschenswert wäre es, dass dieser wichtige Grundsatz schon in einer rationellen Terminologie der Radioelemente zum Ausdruck käme; die gegenwärtig gebräuchliche, nur historisch zu verstehende Nomenklatur macht es dem Fernerstehenden recht schwer, im Gedächtnis zu behalten, dass z. B. Radium F, Thorium A und Aktinium C_2 dasselbe Element sind. Eine Umbenennung der Radioelemente, die von G. v. Hevesy und N. Bohr gelegentlich in Manchester diskutiert wurde — die aber natürlich nur von einem Kongress oder wenigstens durch Übereinkommen der massgebenden Institute beschlossen werden könnte — wäre darum vom Standpunkte des Chemikers sehr zu begrüssen[2]. Nach ihrem Vorschlag sollte der erste Bestandteil des Namens immer die Zerfallsreihe, der zweite die chemische Natur (das „Element“) angeben; z. B. würde Ionium den wissenschaftlichen Namen Uranothor bekommen, Radium D hiesse Radioblei, Radium C Radiowismut usw.[3]. Durch eine solche Benennung würde auch sofort klar werden, dass der Ausdruck isotope „Elemente“ mit der chemischen Bedeutung des Elementbegriffs nicht verträglich ist. Ionium und Tho-

[1]) Auch der Chemiker muss seit Entdeckung der Isotopie etwas strenger als bisher prüfen, ob er berechtigt ist, von einem neuen Element zu sprechen; er darf es tun, wenn er ein neues Licht- oder Hochfrequenzspektrum oder neue chemische Eigenschaften beobachtet, nicht aber, wenn bloss das Atomgewicht bisher nicht in seiner Tabelle der Elemente vertreten war. (Besonders zu beachten bei der Kanalstrahlanalyse, die ja nur das Atomgewicht erkennen lässt!) Dafür behält die chemische Analyse aber den Rang einer „Elementaranalyse“, nicht nur einer Zerlegung in Gruppen untrennbarer Elemente.

[2]) Für den Physiker bietet die jetzt übliche Buchstabenbezeichnung allerdings die Bequemlichkeit, die Reihenfolge der Zerfallsprodukte — aber auch nur diese — leichter im Gedächtnis behalten zu können.

[3]) Bei Wiederkehr desselben Elementes in derselben Zerfallsreihe wären — wie es bei Uran I und Uran II schon jetzt üblich ist — Ziffern beizufügen.

rium sind nicht zwei isotope — also verschiedene — Elemente, sondern ein und dasselbe Element; sie sind verschieden, aber nicht als chemische Individualitäten, nicht als Elemente. Es wäre wohl gut, in Zukunft trotz der scheinbaren Unwichtigkeit diesen Punkt zu beachten, um zu verhindern, dass die Radiochemie einen eigenen Elementbegriff in Verwendung nimmt und sich dadurch zu der allgemeinen Chemie in Gegensatz stellt, die, wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt, mit dieser Änderung der Elementdefinition nicht einverstanden sein kann und ältere Rechte auf den Namen hat. Statt von isotopen Elementen zu sprechen, wie es im Anschluss an Soddy üblich ist[1]), sollte man lieber den gleichfalls von Soddy vorgeschlagenen Ausdruck „Isotope" oder „isotope Stoffe" verwenden.

Ebensowenig wie Unterschiede in der Lebensdauer und im radioaktiven Verhalten berührt den Chemiker die Frage, ob die Atome eines nach seiner Definition als Element zu bezeichnenden Stoffs untereinander gleich sind, oder ob ein Isotopengemenge vorliegt. Das Uran galt seit seiner Entdeckung im Jahre 1789 als chemisches Element; radioaktive Betrachtungen machen es heute sicher, dass es stets aus zwei Stoffen besteht, die sich durch Lebensdauer, Atomgewicht und Art der Strahlung unterscheiden, aber untrennbar und stets im gleichen Verhältnis vorhanden sind. Liegt darin ein Grund, Uran von nun an nicht mehr als chemisches Element zu bezeichnen? Wir glauben nicht; wir verweisen auf den historischen Rückblick, wo wir ausgeführt haben, dass der Elementbegriff ebenso wie der Atombegriff erst dann für die Chemie vollen Wert hatte, als er den Bedürfnissen der Chemie als Spezialwissenschaft angepasst war; diesen Vorzug darf man nicht aufgeben, wenn eine andere Wissenschaft andere Gesichtspunkte und andere Fachdefinitionen für zweckmässig hält. Vielmehr müssen die neuen Definitionen so gewählt werden, dass sie die altbewährten nicht umstossen, sondern ergänzen.

Für zahlreiche theoretische Überlegungen, namentlich auf dem Gebiet der Radioaktivität, ist nun die Frage nach der Einheitlichkeit eines Elementes, z. B. des Urans, von grosser Wichtigkeit, und es empfiehlt sich darum wohl, eine sprachliche Unterscheidung einzuführen. Es liegt nahe, chemische Elemente, die aus lauter gleichartigen Atomen bestehen, als Reinelemente, die andern als Mischelemente zu bezeichnen. Ob ein Mischelement vorliegt, können wir in zahlreichen Fällen mit Sicherheit entscheiden, z. B. wenn wir selbst zwei Bleiproben von verschiedenem Atomgewicht miteinander vermengt haben,

[1]) Welchem Gebrauch auch der Autor bisher gefolgt ist.

oder wenn wir an der Aktivität einer Bleiprobe erkennen, dass sie Radium *D*, oder an der Ionisationskurve von Uran, dass es zwei α-Strahler enthält; dass wir es mit einem Reinelement zu tun haben, ist dagegen nur selten feststellbar; nur bei Elementen, die mittels der Methode der positiven Strahlen auf atomistische Homogenität geprüft worden sind oder bei Radioelementen, deren Entstehung wir kennen, oder deren Zerfall wir beobachten können, scheint ein wirklicher Beweis gegenwärtig zu führen zu sein.

Nach dieser Bezeichnungsweise sind Radium *D*, Radium *G*, Thorium *B* usw. Reinelemente, Radioblei und Uran Mischelemente; „Blei" kann Reinelement oder Mischelement sein und ist nur die Bezeichnung für den analytisch-chemischen Artbegriff, für das chemische Element; es „umfasst die Isotope" Radium *D*, Radium *G*, Radioblei usw. Isotopie setzt Verschiedenheit bloss im Atomgewicht und radioaktiven Verhalten voraus, und eine solche Verschiedenheit berechtigt nach unseren obigen Ausführungen nicht, von einem anderen Element zu sprechen; der Ausdruck hat zur Bedingung, dass unsere Aufmerksamkeit auf diese nicht-chemischen Unterschiede gerichtet ist, er verträgt sich demnach zwar nicht mit dem Begriff Element, wohl aber mit den Begriffen Radioelement, Reinelement und Mischelement. Wir könnten darum Radium *D* und Thorium *B* statt Isotope spezieller auch „isotope Radioelemente" oder „isotope Reinelemente" nennen; denn als Radioelemente und atomistisch betrachtet sind sie verschieden, für die Chemie dagegen ununterscheidbar und untrennbar, also ein und dasselbe Element: Blei. Bleiproben von verschiedenem Atomgewicht, deren atomistische Zusammensetzung nicht näher bekannt ist und die keinen eigenen radiochemischen Namen führen, wird man am besten als verschiedene „Arten" des Elements Blei bezeichnen, auch als Isotope des Bleis, nicht aber als isotope Elemente. Hier würde übrigens eine solche Bezeichnung als zweier verschiedener Elemente nicht nur mit unseren Begriffsbestimmungen unvereinbar sein, sondern auch dem Sprachgefühl des Chemikers deutlich zuwiderlaufen[1]).

Blei, Wismut usw. bleiben also für die qualitativ-chemische Systematik Artbegriffe (infimae species). Für den Radiologen und Atomistiker aber, ja auch für den quantitativ arbeitenden Chemiker ist es oft nötig,

---

[1]) Nebenbei sei bemerkt, dass man konsequenterweise auch die Ausdrucksweise vermeiden muss: die betreffenden „Elemente" gehören zur Blei„plejade". Wohl aber können wir ebenso gut und gleichbedeutend sagen, diese „radioaktiven Stoffe" gehören zu einer Plejade, wie wir sagen, sie sind isotop; „Isotope" und „Glieder einer Plejade" sind Ausdrücke mit gleichem Sinn.

innerhalb einer solchen Art Unterschiede zu beachten, dieselben Namen also als Gattungsbegriffe zu gebrauchen (Thorium *B*, Aktinium *B* usw. sind „Arten von“ Blei, „gehören zu“ Blei, sind „Isotope des“ Blei). Wir sehen uns also gezwungen, die Terminologie der jeweiligen Problemstellung anzupassen, wenn wir nicht in der Radiochemie wichtige Unterschiede vernachlässigen oder in der analytischen Chemie Unterscheidungen einführen wollen, denen innerhalb dieses Systems jede Berechtigung, ja sogar die Nachweisbarkeit abgeht. Man könnte denken, dass eine solche zweifache Festsetzung der Begriffe leicht zu Widersprüchen führen müsste; das ist aber deshalb nicht zu befürchten, weil ja von den beiden Standpunkten — der Chemie und Radiologie — aus betrachtet, nur der logische Rang, nicht aber der Inhalt des Elementbegriffs verschieden ist; für beide ist er in derselben Weise definiert. Für diejenigen aber, die trotz aller Gründe, die gegen die anderen Lösungen der Definitionsfrage oben geltend gemacht wurden, Bedenken prinzipiell methodologischer Natur hegen sollten, möchten wir uns erlauben darauf hinzuweisen, dass vor einiger Zeit in einer anderen Disziplin ganz analoge Schwierigkeiten auftauchten und dort in genau derselben Weise — durch Benutzung einer je nach der Fragestellung verschiedenen Terminologie — überwunden wurden[1]). Die Ähnlichkeit ist so auffallend, dass man hoffen kann, durch Heranziehung dieses älteren Falles noch grössere Klarheit über die etwas schwierigen Begriffsunterscheidungen zu verbreiten, mit denen wir es hier zu tun haben.

Bei biologischen Untersuchungen über die Vererbbarkeit von Modifikationen hatte man ganz verschiedene Resultate bekommen, je nachdem, ob man von einem beliebigen vorgefundenen Bestand einer Pflanzenart, einer sogenannten „Population“, ausging, oder ob man einen solchen Bestand erst aus einem Individuum gezüchtet hatte. Die Frage wurde durch W. Johannsen geklärt, welcher nachwies, dass eine ganz bestimmte Pflanzenart — eine Linnésche Spezies — für Vererbungsversuche noch aus einer grossen Zahl von kleineren Einheiten, von sogenannten „reinen Linien“, bestehen kann. Bei allen Fragen nach der Vererbbarkeit von Modifikationen muss man auf die reinen Linien zurückgehen, eine Unterscheidung, die der systematische Botaniker wegen des Mangels an hinreichenden Unterschieden weder treffen kann noch will.

Die Analogie mit unserem Fall ist wohl einleuchtend:

[1]) Auf die Analogie der beiden Fälle wurde ich durch ein Gespräch mit Dr. Ludwig Paneth aufmerksam.

eine Pfanzen- oder Tierspezies entspricht dem Begriff des chemischen Elements,
eine reine Linie „ „ „ Reinelements,
„ Population „ „ „ „ Mischelements.

Die Einteilung in Spezies ist für die meisten Zwecke der systematischen Botaniker und Zoologen ausreichend, die in Elemente für die analytischen Chemiker. Die Botaniker gaben darum den bewährten Artbegriff nicht auf, als Johannsen zeigte, dass für Vererbungsfragen eine feinere Unterscheidung nötig ist[1]); ebenso empfiehlt es sich auch, den Elementbegriff in der Chemie beizubehalten. Bei Vererbungsfragen müssen sich die Biologen immer klar darüber sein, dass eine Linnésche Spezies sowohl eine Population wie eine reine Linie darstellen kann; der Atomistiker halte sich entsprechend stets gegenwärtig, dass ein chemisches Element sowohl Mischelement wie Reinelement sein kann; ja die Ähnlichkeit geht so weit, dass ebenso wie der Nachweis für ein Mischelement oft leicht geführt werden kann, der für ein Reinelement aber meist unmöglich ist, in ganz analoger Weise bei einer empirisch gegebenen Menge pflanzlicher Individuen durch Vererbungsversuche mit Sicherheit eine Population sich entdecken lassen kann, dass man aber niemals mit völliger theoretischer Bestimmtheit behaupten kann, eine reine Linie vor sich zu haben, wenn man nicht die Herkunft — die Abstammung von einem Individuum — kennt. Eine reine Linie ist dadurch charakterisiert, dass der Durchschnittswert irgend eines Merkmals durch keine Selektion verschoben werden kann; ein Reinelement dadurch, dass durch keinerlei Trennungsversuche, auch nicht Diffusion oder Zentrifugierung, eine Scheidung in zwei verschiedenartige Bestandteile möglich ist.

6. Schlussbemerkungen.

Die oben gegebene Elementdefinition schliesst sich so eng als möglich an die historische an und die experimentelle Entscheidung, ob man es mit einem Element zu tun hat und ob zwei Stoffe dasselbe Element sind, ist bei ihr relativ einfach; es ist eine empirische Definition für die praktischen Zwecke des Chemikers und hat — rein logisch betrachtet — den Nachteil fast aller nicht-mathematischen De-

[1]) „Ohne Speziesbezeichnung, ohne die Arten der Systematiker ist es nicht möglich, Ordnung zu schaffen in der Unzahl lebender Organismen; man kann in praxi nur so vorgehen, dass man mehr oder weniger willkürlich grosse oder kleine Gruppen von Elementararten unter einem gemeinsamen Namen zusammenfasst." (E. Baur, Einführung in die experimentelle Vererbungslehre, Berlin 1911, S. 45.)

finitionen, dass die Eigenschaften, die wir später von dem Elementbegriff aussagen (charakteristisches Spektrum, schwankendes Atomgewicht usw.), sich nicht aus der Definition ableiten lassen. Dieser Forderung — Ableitung der konsekutiven Merkmale aus dem konstitutiven, das in die Definition aufgenommen worden ist — könnte man nur nachkommen, indem man sich schon in der Definition auf eine Theorie der Atomstruktur stützt. Vom Standpunkt des Rutherford-Bohrschen Atommodells würde eine solche theoretische Definition folgendermassen lauten: Ein Element ist ein Stoff, dessen sämtliche Atome gleiche Kernladung haben. Auf Grund theoretisch-physikalischer Betrachtungen lässt sich dann zeigen, dass aus der gleichen Kernladung Gleichheit der chemischen Eigenschaften, also chemische Unzerlegbarkeit (= unser konstitutives Merkmal) und Gleichheit der Spektren folgt, dass dagegen kein Grund für Gleichheit der Atomgewichte oder radioaktiven Eigenschaften ersichtlich ist. Wegen des notwendig hypothetischen Charakters dieser Definition und der Schwierigkeit der Bestimmung der Kernladungszahl halten wir die oben gegebene empirische, die ja zu genau derselben chemischen Systematik führt, gegenwärtig für empfehlenswerter.

Wir sagten ausdrücklich: Stoffe, die durch kein chemisches Verfahren wieder getrennt werden können, gelten als dasselbe Element; Trennungsmethoden nämlich, die sich nicht auf die chemischen Eigenschaften, sondern auf Verschiedenheiten der Masse gründen (Diffusion und Zentrifugierung), müssen theoretisch eine Fraktionierung eines Isotopengemisches bewerkstelligen lassen, und es scheint, dass im Falle leichter Atome [Neon und Metaneon[1]] diese Verfahren auch zu messbaren Resultaten führen. Die Einheitlichkeit des Gemisches bei allen chemischen Reaktionen wird dadurch aber nicht berührt und Isotope sind darum nach unserer Definition als dasselbe Element zu bezeichnen. Ja, selbst wenn es in Zukunft gelingen sollte, auch in den chemischen Eigenschaften von Isotopen messbare Unterschiede zu finden, so werden diese Unterschiede jedenfalls ausserordentlich viel kleiner sein, als die zwischen zwei beliebigen Elementen mit verschiedener Kernladungszahl; wir haben es bei Isotopen mit einer Ähnlichkeit höherer Ordnung zu tun, und es wird darum auch in diesem Fall noch richtiger sein, die alte Elementeinteilung in der Chemie festzuhalten, als den prinzipiellen Unterschied zwischen ähnlichen Elementen und Isotopen zu

[1]) F. W. Aston, British Association Birmingham 1913 [Vorläufige Mitteilung; vgl. Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 91 (1914)] — Die Beobachtung bedarf noch einer Bestätigung.

verwischen. Nur die Formulierung der Definitionen wird dann eine Änderung erfahren müssen.

Es ist vielleicht auch nicht überflüssig, zum Schluss noch eigens zu betonen, dass der Vorschlag, Isotope als dasselbe chemische Element anzusehen, mit ihrer thermodynamischen Verschiedenheit nicht in Widerspruch steht. Thermodynamisch sind Isotope selbstverständlich stets als verschiedene Stoffe zu betrachten und die Entropiezunahme, die z. B. bei der Diffusion von Isotopen ineinander stattfindet, ist von dem Grad ihrer Ähnlichkeit vollständig unabhängig, während bei der Vermischung von Atomen eines und desselben Elementes keine Entropievermehrung eintritt. Die hohe chemische Ähnlichkeit der Isotope erscheint also bei dieser Betrachtung gleichgültig, während ein prinzipieller Unterschied zwischen den Atomen von Isotopen und den Atomen eines und desselben Stoffes besteht. Hierin liegt scheinbar ein völliger Widerspruch zu den Ausführungen dieser Arbeit. Nun ist aber die Tatsache, dass thermodynamisch kein kontinuierlicher Übergang von höchster chemischer Ähnlichkeit zum Grenzfall chemischer Gleichheit möglich ist, stets als etwas sehr Befremdliches empfunden worden[1]) und Überlegungen, die angestellt wurden, dieses sogenannte „Gibbssche Paradoxon"[2]) aufzuklären, sind geeignet, auch den Gegensatz zwischen unserem Standpunkt und der erwähnten thermodynamischen Folgerung zu beseitigen.

Van der Waals hat durch eine längere Darlegung, auf die hier verwiesen werden möge[3]), gezeigt, dass zwar „die Entropiezunahme, wenn zwei verschiedene Molekülarten sich mischen, immer gleich gross ist, wie wenig diese Moleküle auch verschieden sind, dass aber der Einfluss dieser konstanten Entropiezunahme auf experimentell messbare Grössen durchaus verschieden ist; je ähnlicher die Moleküle sich werden, auf desto weniger Eigenschaften hat die Entropiezunahme Einfluss, und bei jeder einzelnen Eigenschaft, die wir betrachten, nimmt der Einfluss der konstanten Entropiezunahme stetig ab, je ähnlicher die Moleküle sich werden . . . Und sind die Moleküle sich schliesslich in allen Eigenschaften gleich geworden, so gibt es auch keine einzige messbare Grösse mehr, auf welche die Entropiezunahme bei der Mischung

---

[1]) Siehe z. B. H. A. Lorentz, Abhandlungen über theoretische Physik (Leipzig 1907), S. 240.

[2]) J. W. Gibbs, Scientific Papers (London 1906) I, S. 166; Thermodynamische Studien, übersetzt von W. Ostwald (Leipzig 1892), S. 197.

[3]) van der Waals-Kohnstamm, Lehrbuch der Thermodynamik (Leipzig 1912), S. 104 ff.

Einfluss haben könnte." Diese Betrachtung von **van der Waals** hat volle Gültigkeit für das Isotopenproblem. Es gibt Isotope, die nicht nur gleiche Kernladung, sondern auch gleiches Atomgewicht haben (z. B. Uran X_1 und Uran Y); sie repräsentieren den Fall höchster chemischer Ähnlichkeit, den wir kennen, da der einzige Unterschied zwischen ihnen im Bau des Atomkernes liegt, ein Unterschied, der sich nur beim Zerfall der Atome verrät, solange diese stabil sind aber auch theoretisch weder chemisch noch physikalisch irgendwie konstatierbar ist. Wenn wir nur die während unseres Versuches stabilen Atome betrachten — und die zerfallenden sind ja überhaupt nicht mehr Uran X_1 resp. Uran Y, kommen also für unser Problem nicht in Betracht —, so können wir getrost behaupten, dass es „keine einzige messbare Eigenschaft gibt, auf welche die Entropiezunahme bei ihrer Vermischung Einfluss haben könnte." Die anderen Isotope nähern sich, je nach den Unterschieden zwischen ihren Atomgewichten, diesem Grenzfall weniger oder mehr.

Wir sehen also, dass die thermodynamischen Funktionen (Entropie, freie Energie usw.), deren theoretische Wichtigkeit natürlich von diesen Überlegungen gar nicht berührt wird, für die **messbaren** Eigenschaften von Isotopensystemen ihre Bedeutung verlieren[1]); und nur um messbare Eigenschaften kann es sich, von dem in dieser Arbeit festgehaltenen Standpunkt aus, bei der Frage nach der Elementdefinition handeln. Mit andern Worten, **wenn man für den Elementbegriff ein experimentell feststellbares Kennzeichen besitzen will, ist man gezwungen, ihn von der Thermodynamik loszulösen**, eine Forderung, die erst durch die Entdeckung der Isotopie praktische Bedeutung gewonnen hat, eigentlich aber schon durch den Gedankengang von

[1]) Wenn man z. B. in dem System Blei—Radium G-Lösung die elektrische Arbeit berechnen will, die beim Übergang von Blei in den Ionenzustand gewonnen werden kann, so erhalten wir den Wert genau in derselben Weise wie beim System Blei—Bleilösung durch Multiplikation der Elektrizitätsmenge mit der Spannung. Die berechnete Grösse ist aber in dem Isotopensystem nicht mit der freien Energie des Vorgangs identisch, da die auftretende Vermischung von Blei- und Radium G-Ionen durch Umkehrung des Stromes nicht rückgängig gemacht werden kann. Den beim Diffusionsvorgang verloren gehenden Teil der freien Energie auszunützen, ist uns bei dieser Anordnung wegen der elektrochemischen Gleichheit der Isotope nicht möglich; da er aber zugestandenermassen auch keinen Einfluss auf messbare elektrochemische Grössen hat, liegt hierin kein Grund, auf die Verwendung der einfachen **Nernst**schen Formel bei Isotopensystemen zu verzichten. Analoge Betrachtungen gelten auch für die anderen Formeln der physikalischen Chemie, die zur Berechnung messbarer Grössen dienen, und ursprünglich nur für thermodynamisch einheitliche Stoffe abgeleitet worden sind.

van der Waals nahegelegt wird. Merkwürdigerweise war man indessen früher geneigt, den umgekehrten Schluss zu ziehen, dass wegen des sprunghaften Verschwindens der Entropieänderung Stoffe in ihren chemischen Eigenschaften nicht bloss unendlich wenig voneinander verschieden sein könnten[1]). Die Existenz von Isotopen beweist, dass diese Behauptung nur in rein mathematischem Sinn aufrecht erhalten werden kann.

7. Zusammenfassung.

Die Entdeckung des radioaktiven Zerfalls, der Isotopie und des Moseleyschen linearen Systems der Elemente zwingt zu einer Revision der Definitionen des chemischen Elements und Atoms. Dies gilt namentlich von der Isotopie, da hierdurch eine als „Naturgesetz" betrachtete Regel, die die chemische Systematik ausserordentlich erleichtert hat, ungültig geworden ist.

In der radiologischen Literatur war es bisher üblich, Isotope als verschiedene Elemente zu bezeichnen. Die Annahme desselben Standpunktes in der Chemie würde zu einer völligen Entwertung des Elementbegriffs für diese Wissenschaft führen; denn der Satz von der Unerschaffbarkeit und Unzerstörbarkeit der Elemente müsste aufgegeben werden und die Zahl der chemischen Elemente würde unbegrenzt gross; diesen Folgerungen könnte man nur entgehen, wenn man die Boylesche Definition des Elements auf Stoffe aus lauter gleichartigen Atomen beschränken wollte, was wegen der Unkontrollierbarkeit dieses Merkmals nicht durchführbar ist.

Es erscheint darum zweckmässiger, Isotope nicht als verschiedene Elemente, sondern als Arten eines und desselben Elements zu betrachten. Man kann dann die bewährte Boylesche Definition des Elements beibehalten, muss sie aber — wegen der Ungültigkeit des erwähnten Naturgesetzes — durch eine Festsetzung darüber ergänzen, wann zwei nicht weiter zerlegbare Stoffe als dasselbe Element betrachtet werden sollen. Folgende Definitionen, die sich den hergebrachten so weit als möglich annähern, dürften geeignet sein.

---

[1]) O. Wiedeburg [Wied. Ann. **53**, 684 (1897)]: „Die paradoxalen Folgerungen entstehen eben erst dann, wenn man mit Gibbs Gase sich denkt, die ihrer ganzen Natur nach nur unendlich wenig voneinander verschieden sind, und so den Fall gleichartiger Gase als stetig zu erreichenden Grenzfall des allgemeinen verschiedenartiger Gase auffasst. So darf man denn im Gegenteil wohl schliessen, dass endliche Unterschiede der Eigenschaften im Wesen dessen, was wir Materie nennen, begründet sind." Vgl. auch M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik (Leipzig 1913), S. 220.

Ein **Element** ist ein Stoff, der durch kein chemisches Verfahren in einfachere zerlegt werden kann. Stoffe, die dieser Definition genügen, gelten als ein und dasselbe Element, wenn sie, einmal miteinander gemischt, durch kein chemisches Verfahren wieder getrennt werden können.

Atome sind jene Bausteine der Materie, bis zu denen die chemische Zerteilung vordringen kann, die selber aber bei allen chemischen Reaktionen unversehrt bleiben.

Von den beiden so definierten Begriffen sind nach den heutigen Anschauungen dann folgende Aussagen zu machen:

Die Zahl der chemischen Elemente beträgt 92, von denen fünf noch nicht entdeckt sind.

Für jedes Element sind charakteristisch seine chemischen und elektrochemischen Eigenschaften, sein Licht- und Röntgenspektrum und seine Kernladungszahl.

Atomgewicht und radioaktive Eigenschaften sind keine Konstanten des Elements.

Es gibt mehr Arten von Atomen als Elemente. Gegenwärtig sind 120 nachgewiesen; die Zahl der noch nicht entdeckten ist unbekannt.

Ein Element kann aus lauter gleichartigen Atomen bestehen („Reinelement“) oder aus Atomen, die sich in Gewicht oder Radioaktivität oder beiden Eigenschaften unterscheiden („Mischelement“); in der chemischen Massenwirkung können isotope Atome einander vollkommen vertreten, so dass in den Formeln der Chemie und Elektrochemie als Konzentration eines Mischelements einfach die Summe der verschiedenen Atomarten dieses Elements einzusetzen ist.

Der radioaktive Zerfall eines Atoms führt unmittelbar immer zu einem Atom eines anderen Elements, doch kann durch weiteren Zerfall wieder ein Atom des ursprünglichen Elements entstehen.

Wien, Institut für Radiumforschung.

Die katalytische Oxydation wässeriger Hypophosphitlösungen durch Palladium.

Von

A. Sieverts und E. Peters.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 9. 15.)

Die bei der Fällung von Palladiumsalzlösung mit unterphosphoriger Säure oder Hypophosphiten auftretende Wasserstoffentwicklung ist schon von Wurtz[1]) und Graham[2]) beobachtet, aber erst von Engel[3]) richtig gedeutet worden. Dieser zeigte, dass durch die katalytische Wirkung des gefällten Metalles die unterphosphorige Säure sich auf Kosten des Wassers zu phosphoriger Säure oxydiert, wobei Wasserstoff frei wird:

$$H_3PO_2 + H_2O = H_3PO_3 + H_2. \quad (1)$$

Aus Hypophosphiten entstehen auf gleiche Weise saure Phosphite:

$$NaH_2PO_2 + H_2O = NaH_2PO_3 + H_2. \quad (2)$$

Bei einem Versuch, die von Engel gefundene Reaktion zu einer quantitativen Bestimmung der unterphosphorigen Säure neben phosphoriger Säure zu benutzen, stellten Sieverts und Major[4]) fest, dass der Vorgang mit der Anlagerung eines Sauerstoffatoms nicht aufhört, dass vielmehr wässerige Lösungen auch der phosphorigen Säure und ihrer Salze durch Palladiummohr oxydiert werden; dabei entsteht Phosphorsäure oder ein Phosphat:

$$H_3PO_3 + H_2O = H_3PO_4 + H_2. \quad (3)$$

Die Reaktion (3) verläuft ungleich langsamer als die Vorgänge (1) und (2). Wenn daher die katalytische Oxydation auch für die quanti-

[1]) Gmelin-Kraut, Handbuch, 7. Auflage, 1, 3, S. 108.

[2]) Lieb. Ann. Suppl. 6, 291 (1868).

[3]) Compt. rend. 110, 786 (1890).

[4]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie 64, 58 (1909); vgl. auch Bach, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4465 (1909).

tative Analyse eine ausreichende Grundlage nicht gibt, so ist doch die Geschwindigkeit der Reaktionen (1) oder (2) so überwiegend, dass sie als Mass für die Zersetzung der unterphosphorigen Säure oder ihres Salzes dienen kann. Man darf also bei der Palladiumkatalyse wässeriger Hypophosphitlösungen die weitere Oxydation des Phosphits zum Phosphat vernachlässigen, solange noch merkliche Mengen Hypophosphit zugegen sind. Um den Vorgang messend zu verfolgen, bieten sich zwei Wege: entweder wird die Abnahme des Jodtiters oder das Volumen des freiwerdenden Wasserstoffs bestimmt. Das gasvolumetrische Verfahren hat Bach[1]) angewendet, der zuerst an dem fraglichen System Geschwindigkeitsbeobachtungen ausgeführt hat. Da Bach keine andere Rührung brauchte, als sie durch den freiwerdenden Wasserstoff bewirkt wurde, so sind seine Versuche mit jenen Zufälligkeiten behaftet, die bei kinetischen Messungen im heterogenen System „fest-flüssig" immer vorkommen, wenn nicht Unregelmässigkeiten der Diffusion und Gasübersättigungen[2]) durch eine kräftige Bewegung der Flüssigkeit ausgeglichen werden.

Trotzdem erhielten Sieverts und Lössner[3]), als sie in vorläufigen Versuchen die Hypophosphitlösungen durch Zuleiten von Wasserstoff rührten und das gasometrische durch das jodometrische Verfahren ersetzten, die gleichen Ergebnisse wie Bach. Die Verhältnisse lagen so verwickelt, dass ohne neue und wesentlich abgeänderte Versuche an eine theoretische Deutung nicht zu denken war. Bei der erneuten Prüfung der Palladiumkatalyse ist vor allem auf eine ausreichende Durchmischung von Katalysator und Flüssigkeit Bedacht genommen worden. Da auf diese Weise zugleich Übersättigungen der Lösung mit Wasserstoff ausgeschlossen wurden, so konnte auf das viel handlichere Verfahren der Gasmessung zurückgegriffen werden. Vor der Ausführung der eigentlichen Messungen haben wir uns eingehend mit der Herstellung eines geeigneten Katalysators und mit dem Verhalten des Palladiums während der Katalyse beschäftigt. Die Versuche seien auch hier vorangestellt.

Der Katalysator.

Schon von Engel ist beobachtet worden, dass nicht jedes Palladium die Oxydation der Hypophosphite katalytisch beschleunigt. Palladium-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4463 (1909).

[2]) Vgl. besonders Lamplough, Proc. Chem. Soc. London **22**, 280 (1906); vgl. auch Waentig u. Thomas, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3923 (1913).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **76**, 16 (1912) und Lössner, Über Reaktionen der unterphosphorigen Säure. Dissert. Leipzig 1911, S. 62—72.

draht und -blech sind unwirksam, auch wenn sie zuvor mit Wasserstoff kathodisch beladen werden. Geglühter Mohr, also Palladiumschwamm, ist sehr schwach aktiv, sofern beim Erhitzen und Erkalten Oxydation des Metalles verhindert wird[1]). Sauerstoffhaltiges Palladium aber — auch oberflächlich oxydiertes kompaktes Metall — wird durch Hypophosphit reduziert und ist dann stark wirksam. Über den Reaktionsverlauf bei der Fällung von Palladiumsalzlösungen mit Natriumhypophosphit sind früher Versuche angestellt worden. Vermutlich entsteht dabei immer Palladiummetall. Bei einem Überschuss des Reduktionsmittels ist die Bildung eines Hydrids zwar nicht völlig ausgeschlossen, wenn auch wenig wahrscheinlich. Dagegen konnte der Nachweis erbracht werden, dass die katalytische Wirksamkeit des Palladiums nicht an einen Wasserstoffgehalt des Metalls gebunden ist. Denn auch ein mit Kohlenoxyd gefällter und sorgfältig vor Oxydation geschützter Mohr war katalytisch lebhaft wirksam. Das Vorhandensein eines Hydrids ist also sicher nicht die Vorbedingung für die Einleitung der Katalyse. Eine andere Frage ist es, ob das Palladium während der Katalyse Wasserstoff aufnimmt. Graham fand in dem abfiltrierten und getrockneten Metall keinen Wasserstoff, Engel nur 3·5 ccm in 1 g Palladium. Da beim Filtrieren und Trocknen des Niederschlags Wasserstoff verloren gehen kann, so haben wir die aus einer Lösung entwickelten Wasserstoffvolumina mit den gleichzeitigen Abnahmen des Jodtiters verglichen. Die Versuche waren mehr qualitativer Art: die Lösung wurde nicht gerührt, und Gasübersättigungen waren deshalb nicht ausgeschlossen. Auch wurde nicht völlig sauerstoffreier Palladiummohr verwendet. Immerhin ergab sich deutlich, dass die gemessenen Wasserstoffvolumina hinter den aus den Jodtitern berechneten etwa in demselben Masse zurückblieben, wie die angewandte Menge des Palladiummohrs wuchs. Durch vorherige Behandlung des Katalysators mit Wasserstoff wurde der Unterschied zwischen dem entwickelten und berechneten Wasserstoffvolumen wesentlich verkleinert. Die Versuche liessen die einfache Annahme zu, dass der Palladiummohr während der Katalyse eine seinem Gewicht proportionale, reichliche Wasserstoffmenge aufnimmt, falls er nicht vor Beginn der Reaktion mit Wasserstoff gesättigt wird. Dem aber widersprechen die erwähnten Beobachtungen von Graham und Engel. Doch auch aus einem anderen Grunde ist es fraglich, ob das Ergebnis unserer Versuchsreihen verallgemeinert werden darf. Zwar liegen

---

[1]) Über diese und die folgenden Beobachtungen vgl. Sieverts u. Lössner, Zeitschr. f. anorg. Chemie **76**, 10—15 (1912).

über das Wasserstoffaufnahmevermögen des Palladiums während der Katalyse keine weiteren Messungen vor. Wohl aber finden sich in der Literatur widersprechende Angaben über die Fähigkeit des mit Hypophosphit gefällten Palladiummohrs, in trockenem Zustande Wasserstoff aus einer Atmosphäre des Gases aufzunehmen. Nach Graham[1]) hat der so dargestellte Palladiummohr kein Absorptionsvermögen, er erhält es erst durch Glühen und Überführen in graues Metall. Halla[2]) fand dagegen, dass der getrocknete Mohr in regelrechter Weise Wasserstoff aufnimmt. Herr A. Bartsch[3]) hat nun im Rahmen einer anderen Untersuchung kürzlich festgestellt, dass es ganz von den besonderen Fällungsbedingungen abhängt, ob ein Mohr die von Graham oder die von Halla angegebenen Eigenschaften besitzt. Doch sind die Präparate in beiden Fällen gegen wässerige Hypophosphitlösungen katalytisch wirksam. Möglicherweise aber ist ihre Fähigkeit, während der Katalyse Wasserstoff aufzunehmen, ebenso verschieden wie ihr Verhalten in einer Wasserstoffatmosphäre. Um störende Unsicherheiten möglichst auszuschliessen, wurde für die endgültigen Geschwindigkeitsmessungen nur Palladium aus einer einzigen Darstellung benutzt, und das Metall stets vor Beginn des Versuches mit Wasserstoff vorbehandelt.

Zur Gewinnung eines geeigneten Katalysators haben wir zunächst im Anschluss an die Arbeiten von Denham[4]), Blackadder[5]) u. a. versucht, das Palladium elektrolytisch auf einem Platindrahtnetz niederzuschlagen. Für die Herstellung des Elektrolyten wurden jedesmal 0,5 g Palladiummohr mit reiner konzentrierter Salpetersäure unter Zusatz von 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure schwach erwärmt, die entstandene Lösung durch wiederholtes Abrauchen von Salpetersäure befreit, nach Zusatz von Wasser filtriert und auf 50 ccm aufgefüllt. Als Anode diente ein Platinblech, als Kathode ein auf Glas befestigter offener Platindrahtnetzzylinder von 43 mm Höhe, 94 mm Umfang und 156 Maschen des 0·1 mm starken Drahtes auf 1 qcm. Mit Stromstärken unter 0·1 Amp. wurden festhaftende Niederschläge erhalten, die heisse Hypophosphitlösungen kräftig zersetzten, bei Zimmertemperatur aber wenig aktiv waren. Bessere Ergebnisse lieferten palladinierte Kupferdrahtnetze (Höhe: 38 mm; Umfang: 100 mm; Drahtstärke: 0·3 mm; 121 Maschen

[1]) Ann. Suppl. 6, 291 (1868).
[2]) Halla, Zeitschr. f. physik. Chemie 86, 496 (1914).
[3]) Herr Bartsch wird in seiner Dissertation darüber ausführlicher berichten.
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie 72, 641 (1910).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie 81, 385 (1913).

auf 1 qcm), sie waren meist auch bei Zimmertemperatur katalytisch gut wirksam. Um ihr Verhalten quantitativ zu prüfen, wurden je 100 ccm einer titrierten Natriumhypophosphitlösung in einen mit Gasableitungsrohr versehenen Kolben gebracht, in den mit einem luftdichten Quecksilberverschluss das palladinierte Kupferdrahtnetz als Rührer eingeführt war[1]). Sofort nach dem Einfüllen der Lösung wurde der Rührer in Gang gesetzt, und die in bestimmten Zeiten freiwerdenden Wasserstoffmengen in einem Eudiometer gemessen. Das Reaktionsgefäss befand sich in einem auf 25° gehaltenen Thermostaten. Die Gasentwicklung setzte gewöhnlich nach ein bis zwei Minuten ein; ihre Geschwindigkeit erreichte bald einen Höchstwert und fiel dann gleichmässig ab. Aber die Aktivität des Katalysators verminderte sich von Versuch zu Versuch, so dass die Messungen nicht reproduzierbar waren. Erneutes Palladinieren erhöhte zwar die Aktivität, doch gelang es nicht, die Wirksamkeit des Katalysators auf einen bestimmten Anfangswert zu bringen. Da Zusatz von Säure die Oxydation des Hypophosphits stark verzögert, so schien es nicht ausgeschlossen, dass die allmähliche Lähmung des Katalysators durch die Entstehung des sauren Phosphits [Gleichung (2)] verursacht würde. Deshalb wurde versucht, die Wirksamkeit des Palladiums durch Behandeln mit kalter oder heisser Bikarbonatlösung zu beleben. Obwohl das Verfahren wiederholt guten Erfolg hatte, erlaubte es nicht, die Aktivität des Katalysators in sicherer Weise zu regeln. Bei tagelangem Verweilen in einer kalt gesättigten Lösung von Natriumbikarbonat wurde palladiniertes Kupfer sogar völlig unwirksam bei 25°. Vielleicht hätte man bei höheren Temperaturen gleichmässigere Verhältnisse angetroffen, denn alle, auch die bei 25° inaktiven Palladiumüberzüge, zersetzten heisse Hypophosphitlösungen lebhaft, aber es sollte auf das vorteilhafte Arbeiten bei Zimmertemperatur nicht verzichtet werden. Deshalb wurden die Versuche abgebrochen und Palladiummohr als Katalysator gewählt, von dem sich leicht ein grösserer Vorrat herstellen liess.

Herstellung des Katalysators.

Etwa 5 g chemisch reinen Palladiumdrahtes (von W. C. Heräus) wurden in reiner konzentrierter Salpetersäure unter schwachem Erwärmen gelöst, und die Flüssigkeit mehrfach mit konzentrierter Salzsäure eingedampft, bis die Salpetersäure vertrieben war. Die salzsaure Lösung von Palladiumchlorür wurde mit Wasser verdünnt und filtriert.

---

[1]) Der Apparat war, mit Ausnahme der Gasmessvorrichtung, der gleiche wie in Fig. 1.

Zur Fällung diente ein Überschuss von reinem, in Wasser aufgelöstem Natriumhypophosphit[1]). Das sofort in tiefschwarzen Flocken abgeschiedene Palladium wurde auf ein Filter gebracht, mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Salzsäurereaktion ausgewaschen und mehrere Tage im Vakuumexsikkator über Chlorkalzium getrocknet. Nachdem das staubtrockene Pulver mit einem Glasspatel gründlich durchgemischt war, blieb es in einem verschlossenen Wägeglas im Exsikkator. Auch der so dargestellte Palladiummohr veränderte seine Wirksamkeit während der Katalyse (vgl. S. 217), aber der Vorrat lieferte für jeden Versuch eine neue Menge des Katalysators von annähernd gleichem Anfangswert, so dass vergleichende Versuche über den Einfluss der übrigen Versuchsbedingungen möglich waren.

Versuchsanordnung.

Der Apparat[2]). (Fig. 1.) Als Reaktionsgefäss diente ein Kolben (*K*) aus Glas, dessen Hals sich nach oben erweiterte. Der untere Raum fasste etwa 100 ccm. Über dem Flüssigkeitsspiegel war seitlich ein Rohr angeschmolzen, in das vor Beginn eines jeden Versuches eine Messbürette (*M*) von 10 ccm Inhalt mit eingeschliffenem Glashahn und kapillarem Ablaufrohr fest mit einem Gummistopfen eingesetzt wurde. Der Kolben (*K*) war in einen Holzrahmen fest eingepasst, der vermittels seitlicher Einschnitte auf einen grossen Glasbottich aufgelegt werden konnte. (In der Zeichnung fortgelassen.) Verschlossen wurde der Kolben mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen. Die mittlere Bohrung diente zur Aufnahme des Führungsrohres (*F*) für den Rührerstab (*R*); durch die beiden anderen führten zwei enge Glasrohre *I* und *II* zum Einleiten von Wasserstoff und zur Ableitung des sich bei der Reaktion entwickelnden Gases.

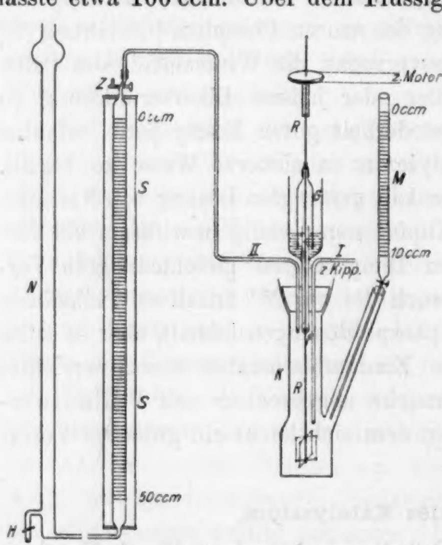


Fig. 1.

[1]) Natrium hypophosphorosum purissimum von de Haën.

[2]) Vgl. Denham, Zeitschr. f. physik. Chemie 72, 649 (1910) und Waentig u. Thomas, Ber. d. d. chem. Ges. 46, 3923 (1913).

Dieses wurde in einer mit einem Wassermantel umgebenen und mit Niveaurohr *N* versehenen Schellbachbürette (*S*) von 50 ccm Inhalt über Wasser gemessen. Vermittels eines Zweiweghahnes (*Z*) war es möglich, die Bürette zur Atmosphäre zu öffnen und während des Versuches durch das Niveaurohr zu füllen. Das Gas konnte durch einen Abflusshahn (*H*) während des ganzen Versuches leicht auf Atmosphärendruck gehalten werden. Der gasdichte Verschluss des Reaktionsgefässes wurde durch eine eiserne Glocke (*G*)[1]) hergestellt, welche in Quecksilber lief und mit dem Rührerstab durch einen Kautschukschlauch fest verbunden war. Grösserer Über- und Unterdruck durfte während eines Versuches niemals im Apparat herrschen, da sonst Wasserstoff durch den Quecksilberverschluss entwich, oder Quecksilber in das Reaktionsgefäss hineingesaugt wurde.

Der Rührer bestand aus einem zylindrischen Glasstab von 8 mm Durchmesser und ungefähr 50 cm Länge, an dessen unterem Ende, 40 mm voneinander entfernt, zwei Kreuze aus Glasstäbchen von 15 mm Länge radial angeschmolzen waren. Diese waren an ihren Enden mit einem feinmaschigen Platindrahtnetzzylinder verschmolzen[2]). Die Anwendung von Platin[3]) hatte kein Bedenken, weil das Metall Hypophosphitlösungen nicht zersetzt. Der Rührerstab war fest in eine senkrechte, in Kugellager laufende Welle eingepasst, die mehrere Holzscheiben verschiedenen Durchmessers trug und durch einen kleinen Elektromotor mittels einer dicken Gummischnur angetrieben wurde. Die Geschwindigkeit des Rührwerks wurde an einem Tachometer (von W. Morell, Leipzig) abgelesen. Bei der gewöhnlichen Zahl von 340—370 Umdrehungen in der Minute wurde der Palladiummohr sehr lebhaft in der Flüssigkeit herumgewirbelt. Das Platindrahtnetz ragte ein wenig über den Flüssigkeitsspiegel hinaus.

Der Glasbottich, in dem sich der Reaktionskolben befand, fasste etwa 8 Liter und diente als durchsichtiger Thermostat. Ihm floss ständig Wasser aus einem grossen, auf konstante Temperatur geheizten Thermostaten durch einen Heber zu. Dicht unter dem Rand des Bottichs wurde das überschüssige Wasser durch eine Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Bei Versuchen über 30° war der Bottich von mehreren Schichten

---

[1]) Andere Verschlüsse, z. B. durch stark eingefettete Gummischläuche, die über das Führungsrohr des Rührers gezogen wurden, haben sich nicht bewährt, da sie mit der Zeit bei der teilweise langen Dauer der Versuche undicht wurden.

[2]) Die Masse des Platindrahtnetzes sind schon auf S. 202 angegeben.

[3]) Über das Verhalten von Platin und Platinsalzen gegen Natriumhypophosphit vgl. Zeitschr. f. anorg. Chemie **76**, 16 (1912) und Zeitschr. f. Kolloidchemie **12**, 263 (1913).

Asbestpapier umgeben mit einem Ausschnitt zur Beobachtung der Reaktion. Die Temperatur liess sich mit dieser Anordnung stundenlang auf 0·2° konstant halten.

Gang der Versuche. In den mit Wasser und absolutem Alkohol gereinigten und im Luftbade sorgfältig getrockneten Reaktionskolben *K* wurde eine genau abgewogene Menge Palladiummohr (gewöhnlich 0·1 g) gebracht, und genau 40 ccm Wasser hinzugefügt. Nachdem der Kolben in den Glasthermostaten eingehängt war, wurde der Apparat vollständig zusammengesetzt, und nun 20 Min. lang reiner Wasserstoff aus einem Kippschen Apparat durch das Glasrohr I in das durch den Rührer lebhaft bewegte Wasser geleitet[1]. Das Gas entwich durch die Schellbachbürette, deren Zweiweghahn vorher entfernt war. Nach dem Abstellen des Gasstromes liess man aus der stets bis zum Ausfluss gefüllten Messbürette 10 ccm titrierter Natriumhypophosphitlösung zufliessen, und setzte dann sofort den Zweiweghahn so ein, dass Bürette und Reaktionskolben miteinander in Verbindung standen. Da das Zufliessenlassen der Lösung etwa 20 Sek. erforderte, und die Wasserstoffentwicklung erst nach 15—20 Sek. begann, so konnten nur kleine Wasserstoffmengen verloren gehen. Das Sperrwasser in der Bürette wurde zu Anfang bei herausgezogenem Hahn auf den Nullpunkt der Bürette eingestellt, und während des Versuchs durch den Abflusshahn *H* so geregelt, dass das Gas im Apparat stets unter Atmosphärendruck blieb. War die Bürette vor Beendigung eines Versuches mit Gas gefüllt, so wurde der Hahn *Z* zur Atmosphäre umgestellt, durch Nachfüllen von Wasser in das Niveaurohr das Gas bis zum Nullpunkt ausgetrieben und der Hahn in seine erste Lage zurückgebracht. Die Verbindung zwischen Reaktionsgefäss und Bürette war dabei höchstens 25 Sek. unterbrochen; der währenddessen vorübergehend entstehende geringe Überdruck störte den Reaktionsverlauf nicht. Da Druck und Temperatur in dem Reaktionsgefäss während des Versuchs konstant blieben, so waren die frei werdenden Wasserstoffvolumina gleich den Volumzunahmen in der Bürette. Die Ablesungen geschahen in gleichen Zeitabständen, meist alle zwei Minuten. Um sie auf eine einheitliche Grundlage zu bringen, mussten die Volumina von der Temperatur des Bürettenmantels und dem herrschenden Atmosphärendruck unter Berücksichtigung der Wasserdampftension auf Normalbedingungen reduziert werden.

[1] Wenn man Wasserstoff über das trockene Palladium leitet, so kommt es ins Glühen, und es können Knallgasexplosionen auftreten. Wenn das Palladium geglüht hat, so ist es viel weniger aktiv als der unter Wasser gesättigte Mohr.

Prüfung des Verfahrens und Versuchsfehler. Das angewandte Verfahren war nicht frei von kleinen Fehlern. Obwohl das Palladium und $^4/_5$ der Flüssigkeit vor jedem Versuche mit Wasserstoff unter starker Rührung gesättigt wurden, war es nicht sicher, ob nicht das Reaktionsgemisch während der Katalyse noch Wasserstoff aufnahm oder abgab und so das freiwerdende Volumen verkleinerte oder vergrösserte. Auf das mögliche Entweichen von etwas H_2 während des Einfüllens der Hypophosphitlösung ist schon hingewiesen worden. Auch durch Auflösung von Wasserstoff im Bürettensperrwasser konnten geringe Verluste entstehen. Um ein ungefähres Mass für die Wirkung dieser Fehlerquellen zu haben, haben wir mehrere Versuche solange fortgesetzt, bis die Wasserstoffentwicklung nahezu aufgehört hatte, und dann in der von dem Palladium abfiltrierten Lösung den Jodtiter bestimmt[1]). Aus der Menge des entwickelten Wasserstoffs und der so ermittelten Endkonzentration musste sich der Anfangstiter wiederum berechnen lassen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Versuch	ccm H_2 entwickelt	Endtiter der Lösung	Anfangstiter, berechnet	Anfangstiter, titriert	Differenz
1	104·6	107·9	212·5	212·0	+ 0·5
30	100·6	108·1	208·7	212·0	— 3·3
31	103·2	108·6	211·8	212·0	— 0·2
4	50·2	58·0	108·2	104·8	+ 3·4
5	24·2	30·6	54·8	51·9	+ 2·9
6	212·8	241·5	454·3	437·0	+ 17·3
7	311·0	361·7	672·7	638·3	+ 34·4

Die Jodtiter der Lösungen sind dabei alle auf Wasserstoff umgerechnet, d. h. die Zahlen geben an, wieviel Kubikzentimeter trockenen Wasserstoff von 0° und 760 mm das Lösungsvolumen bei vollständiger Oxydation des Hypophosphits zu Phosphat[2]) hätte entwickeln können. Man erhält so durch Zusammenzählen von Spalte 2 und 3 den aus dem Endzustand des Versuchs berechneten Anfangstiter. Spalte 5 gibt den vor dem Versuch jodometrisch ermittelten Anfangstiter, Spalte 6 die Unterschiede zwischen diesem und dem berechneten Wert. Grössere Abweichungen weisen nur Versuch 6 und 7 auf, vielleicht weil hier zur Bestimmung des Endtiters nur 1 ccm = $^1/_{50}$ des gesamten Volumens benutzt wurde, während sonst 5 ccm zur

[1]) Nach Rupp u. Finck, doch wurde mit $^1/_{10}$-norm. As_2O_3-Lösung zurücktitriert; vgl. Zeitschr. f. anorg. Chemie **64**, 31 (1910).

[2]) In den späteren Tabellen sind die Titer stets auf die Oxydation zu Phosphit bezogen und daher halb so gross.

Analyse kamen. Immerhin zeigen die Versuche, dass die Menge des entwickelten Wasserstoffs ein hinreichend genaues Mass für den Fortgang der Reaktion ist.

Berechnung der Messungen. Da die nach der Gleichung:

$$NaH_2PO_2 + H_2O = NaH_2PO_3 + H_2$$

in bestimmten Zeitabschnitten frei werdenden Wasserstoffmengen als Mass für die Geschwindigkeit dienen sollen, so ist der jodometrisch bestimmte Anfangstiter der Lösung auf Wasserstoff umgerechnet, und die Anfangstiter A geben an, wieviel Kubikzentimeter trockenen Wasserstoff von 0° und 760 mm das gesamte in den 50 ccm Lösung befindliche Hypophosphit bei seiner Oxydation zu Phosphit hätte entwickeln können[1]). Die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt tatsächlich entwickelten Wasserstoffmengen entsprechen der umgesetzten Menge Hypophosphit und sind, ebenfalls auf Normalbedingungen umgerechnet, in den Tabellen mit x bezeichnet, die jeweiligen Hypophosphitkonzentrationen mit $A - x$. Als Mass für die Geschwindigkeit zwischen zwei Messungen zu den Zeiten t_1 und t_2 ist:

$$K = \frac{1}{t_2 - t_1} \, {}^{10}\!\log \frac{A - x_1}{A - x_2}$$

benutzt. Die Umrechnung auf den natürlichen Logarithmus unterblieb, weil nur relative Werte von K in Betracht kommen. — Da die im vorigen Abschnitt besprochenen Versuchsfehler die x-Werte betreffen, so haben sie auf die Differenzen $A - x$ in der Formel nur wenig Einfluss, solange x gegen A klein ist. Erst gegen Ende der Reaktion wird die Unsicherheit von x störend. In den Tabellen sind nicht alle Einzelmessungen mitgeteilt, aber überall soviel, dass der Gang der Versuche deutlich wird.

Die Geschwindigkeitsmessungen.

Einfluss der Hypophosphitkonzentration.

Um die Beziehung zwischen der Konzentration des Hypophosphits und der Reaktionsgeschwindigkeit zu prüfen, diente eine Reihe von Messungen bei verschiedenen Anfangskonzentrationen unter sonst gleichen Bedingungen. In einigen Fällen wurde die Beobachtung bis fast zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung fortgesetzt, um auch die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit während ein und desselben Versuches kennen zu lernen. Die der ganzen Reihe gemeinsamen Bedingungen waren folgende:

[1]) 1 ccm H_2 = 0·00392 g zersetztes NaH_2PO_2 (wasserfrei).

Temperatur: 24·5° C.
Lösungsvolumen: 50 ccm.
Katalysator: 0·100 g Palladiummohr.
Rührergeschwindigkeit: 330—380 Umdrehungen in einer Minute.

Die Versuche sind geordnet nach steigenden Anfangskonzentrationen der Hypophosphitlösung. Die Nummern geben die zeitliche Reihenfolge an.

Die K-Werte der Versuche 5, 4, (30), 31, 6, 7 sind in Fig. 2 als Ordinaten, die zugehörigen Konzentrationen (Wasserstoffzahlen) als Abszissen eingezeichnet. Verfolgt man die Kurven von rechts nach links, so findet man bei allen zunächst ein kurzes Abfallen, sodann ein regelmässiges Ansteigen, und endlich bei einer Konzentration von etwa 15 ccm H_2 ein sehr rasches Abfallen. Dieser letzte Kurventeil ist, da x sich dem Wert von A nähert, unsicher.

Aus den Zahlen und ihrer graphischen Darstellung geht hervor,

Tabelle 2.

Versuch 5.

t	$A-x$	K
0	26	
2	20·3	0·0537
4	15·5	[0·0586
6	12·8	0·0416] 501
8	9·9	0·0558
10	7·5	0·0603
12	5·6	0·0634
14	4·3	0·0574
16	3·3	0·0575
20	2·2	0·0438

Versuch 4.

t	$A-x$	K
0	52·4	
2	44·4	0·0360
4	38·5	0·0310
6	33·1	0·0328
8	28·3	0·0340
10	23·8	0·0376
14	16·1	0·0424
16	13·1	0·0448
18	9·9	0·0508
20	7·6	0·0574
22	5·7	0·0625
24	4·3	0·0607
26	3·4	0·0510

Versuch 30.

t	$A-x$	K
0	106	
2	97·5	0·0182
4	90·6	0·0160
8	78·3	0·0158
10	72·9	0·0156
14	62·4	0·0169
16	57·4	0·0181
18	52·5	0·0193
20	47·8	0·0204
26	35·0	
28	31·0	0·0263
32	23·7	—
34	20·5	0·0315
38	15·0	—
40	12·7	0·0361
44	9·2	0·0350
48	7·0	0·0292
52	6·3	0·0114
58	5·4	0·0112

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Versuch 31.

t	$A-x$	K
0	106	
		0·0186
2	97·3	
		0·0178
4	89·6	
		0·0179
6	82·5	
		0·0181
8	75·9	
		0·0188
10	69·6	
		0·0185
12	63·9	
		0·0206
14	58·1	
		0·0216
16	52·6	
		0·0230
18	47·3	
		0·0243
20	42·5	
		0·0251
22	37·7	
		0·0283
24	33·1	
		0·0295
26	28·9	
		0·0324
28	24·9	
		0·0350
30	21·2	
		0·0367
32	17·9	
		0·0399
34	14·9	
		0·0434
36	12·2	
		0·0454
38	9·9	
		0·0490
40	7·9	
		0·0433
44	5·3	
		0·0390
48	3·7	
		[0·0030]
[52]	[3·6]	
		0·0156
60	2·7	

Versuch 6.

t	$A-x$	K
0	218·4	
		0·0116
2	207·0	
		0·0092
4	198·4	
		0·0092
6	190·2	
		0·0090
8	182·5	
		0·0086
10	175·4	
		0·0088
14	161·8	
		0·0090
18	148·9	
		0·0094
22	136·6	
		0·0098
26	124·8	
		0·0102
30	113·6	
		0·0113
34	102·4	
		0·0121
38	91·6	
		0·0127
40	86·4	
		0·0136
44	76·2	
		0·0153
48	66·2	
		0·0175
52	56·6	
		0·0193
56	47·4	
		—
60	38·7	
		0·0251
64	30·7	
		0·0309
68	23·1	
		0·0314
72	17·7	
		0·0369
76	12·6	
		0·0415
80	8·6	
		0·0239
84	6·9	
		0·0170
88	5·9	
		0·0057
92	5·6	

dass die K-Werte nicht unabhängig sind von der Konzentration des Hypophosphits, dass also die Gleichung der Reaktion erster Ordnung für die Palladiummohrkatalyse des Hypophosphits nicht gilt. Man wird am einfachsten annehmen, dass die Reaktion an der wirksamen Oberfläche des Palladiums stattfindet, und dass ihre Geschwindigkeit der Menge m des dort adsorbierten Hypophosphits in jedem Augenblick proportional ist[1]). Der in der Grenzschicht verlaufende Vorgang würde dann demselben Gesetz gehorchen wie die gleiche Reaktion im homogenen System unter dem Einfluss von Alkalihydroxyd[2]).

Die Beziehung zwischen m und der nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts in der Lösung vorhandenen Hypophosphitkon-

[1]) Freundlich, Kapillarchemie 117 u. 173, und besonders Blackadder, Zeitschr. f. physik. Chemie 81, 409f. (1913).

[2]) Loessner u. Sieverts, Zeitschr. f. anorg. Chemie 76, 18 (1912).

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Versuch 7.

t	$A-x$	K
0	319·2	
2	306·4	0·0089
4	296·3	0·0073
6	287·3	0·0067
12	262·7	—
14	255·3	0·0062
28	208·0	0·0064
32	195·7	0·0066
40	174·6	—
44	163·0	0·0075
60	119·5	—
64	109·2	0·0098
68	98·5	0·0112
72	88·3	0·0119
76	78·1	0·0133
80	68·4	0·0144
84	59·1	0·0159
88	50·0	0·0182
92	41·4	0·0205
96	33·6	0·0227
100	26·4	0·0264
104	20·2	0·0291
108	15·3	0·0302
112	11·8	0·0282

Versuch 22.

t	$A-x$	K
0	424·0	
2	410·9	0·00682
4	400·8	0·00541
6	391·8	0·00494
8	383·3	0·00476
12	367·5	—
14	360·1	0·00442
24	325·8	—
26	319·3	0·00438
28	313·0	0·00433
30	306·8	0·00434

zentration c ist für ein gegebenes Palladiumgewicht und für eine bestimmte Temperatur gegeben durch die allgemeine Gleichung der Adsorptionsisotherme:

$$m = \beta c^{\frac{1}{n}}. \tag{4}$$

Darin bedeuten β und n Konstanten, deren Grösse für eine gegebene Lösung von der Temperatur und von der Beschaffenheit des Adsorbens abhängt. Da die Reaktionsgeschwindigkeit δ und m einander proportional sein sollen, so gilt:

$$\delta = -\frac{dc}{dt} = k m = k \beta c^{\frac{1}{n}}, \tag{5}$$

und für je zwei zusammengehörige Werte von δ und c:

$$\frac{\delta_1}{\delta_2} = \frac{c_1^{\frac{1}{n}}}{c_2^{\frac{1}{n}}}. \tag{6}$$

Durch Logarithmieren erhält man:

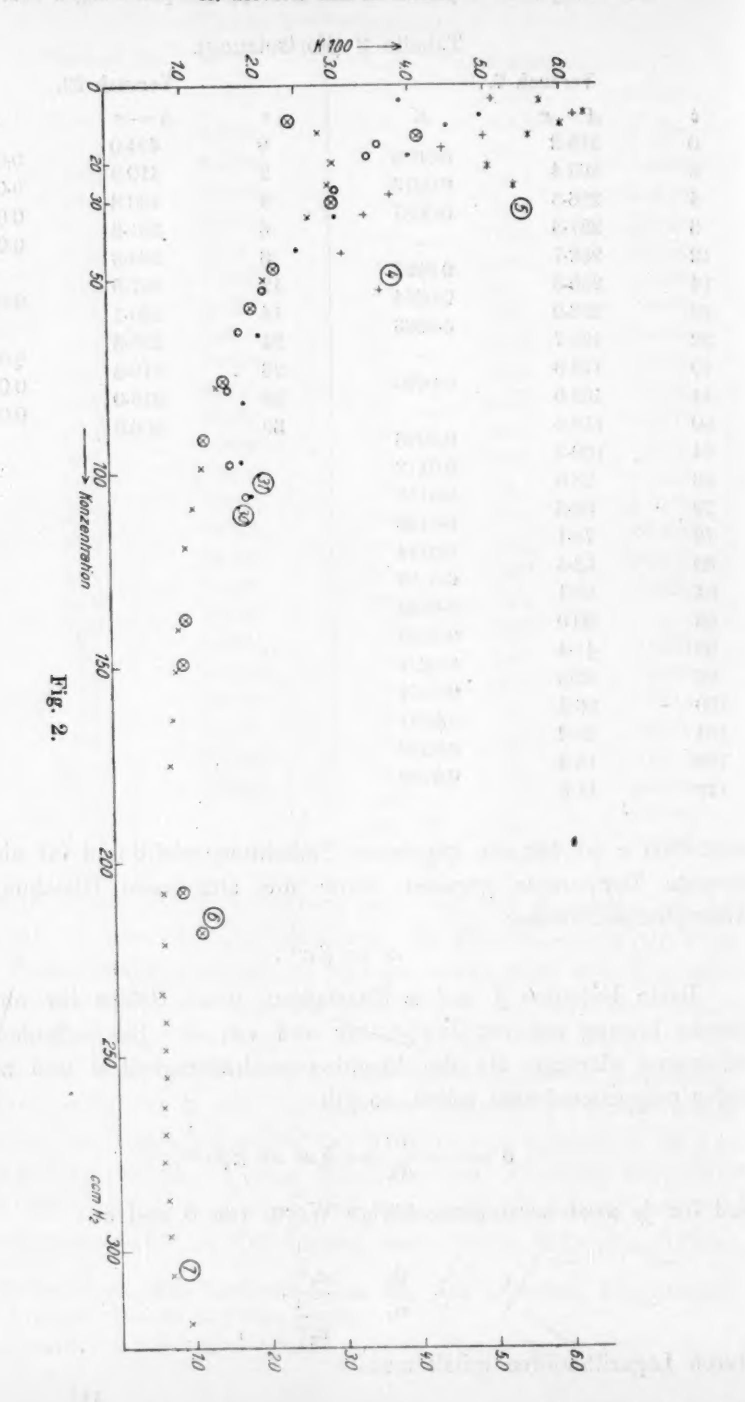

K 100 →
10 20 30 40 50 60
0 20 30 50 100 150 200 250 300
→ Konzentration
ccm H2
1 2 3 4 5 6 7

Fig. 2.

$$\log \delta_1 - \log \delta_2 = \frac{1}{n}(\log c_1 - \log c_2). \qquad (7)$$

Wenn man die Werte von δ als Ordinaten, die zugehörigen Werte für c als Abszissen auf bilogarithmisches Koordinatenpapier aufträgt, so ergibt sich eine gerade Linie. Die Tangente des Winkels, den sie mit der Abszissenachse einschliesst, ist $\frac{1}{n}$.

In den Tabellen sind nicht die Zahlen für δ, sondern die nach der Gleichung:

$$K = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot {}^{10}\log \frac{A - x_1}{A - x_2}$$

berechneten K-Werte als Mass für die Reaktionsgeschwindigkeit benutzt worden. Setzt man statt des dekadischen den natürlichen Logarithmus, so ist nach der zugehörigen Differentialgleichung:

$$\delta = 2{\cdot}3\,K(A - x). \qquad (8)$$

Für je zwei zusammengehörige Werte von δ und K gilt also:

$$\delta_1 = 2{\cdot}3\,K_1 c_1; \quad \delta_2 = 2{\cdot}3\,K_2 c_2\,[1].$$

Durch Einsetzen dieser Werte in Gleichung (7) ergibt sich nach geeigneter Umformung:

$$\log K_1 - \log K_2 = \left(\frac{1}{n} - 1\right)(\log c_1 - \log c_2). \qquad (9)$$

Auch die zusammengehörigen Wertepaare von K und c ergeben also auf bilogarithmischem Papier eine Gerade. Die Tangente des Winkels zwischen der Abszissenachse und dieser Geraden ist $\left(\frac{1}{n} - 1\right)$.

Um zu prüfen, ob die abgeleitete Gesetzmässigkeit für die untersuchte Reaktion Gültigkeit habe, sind zunächst die Anfangsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Anfangskonzentrationen aus Tabelle 2 zusammengestellt, und zwar sind verglichen die K-Werte für alle Versuche während der ersten zwei Minuten und für die Intervalle von der zweiten bis zur sechsten Minute. In Tabelle 3 sind angegeben:

in der zweiten Spalte die Konzentrationen c_0, c_2, c_6 für die Zeiten 0, 2, 6 Minuten;

in der vierten und fünften Spalte die dazugehörigen Werte K_{0-2} und K_{2-6}, mit 100 multipliziert;

in der letzten Spalte die aus $2{\cdot}3\,K_{2-6} \cdot c_2$ berechneten Werte für δ.

---

[1] Als Mass für die Geschwindigkeit δ dienen so die in 1 Min. entwickelten Kubikzentimeter H_2 von 0° und 760 mm.

Tabelle 3.

Versuch	c_0	c_2	c_6	K_{0-2} (. 100)	K_{2-6} (. 100)	$K_{2-6} . c_2 . 2{\cdot}3 = \delta$
5	26·0	20·3	12·8	5·37	5·01	2·32
4	52·4	44·4	33·1	3·60	3·19	3·24
30	106·0	97·5	84·2	1·82	1·60	3·59
31	106·0	97·3	82·5	1·86	1·78	3·98
11[1])	213·0	202·7	187·7	1·09	0·84	3·91
6	218·4	207·0	190·0	1·16	0·92	4·37
7	319·2	306·4	287·3	0·89	0·70	4·88
22	424·0	410·9	391·8	0·68	0·52	4·92

In Fig. 3 sind die Werte K_{0-2} (Kurve A) und von K_{2-6} (Kurve B) als Ordinaten, die Anfangskonzentrationen der betreffenden Zeitintervalle, c_0 und c_2 als Abszissen eingetragen. Man erkennt, dass die zusammengehörenden Punkte annähernd auf zwei parallelen geraden

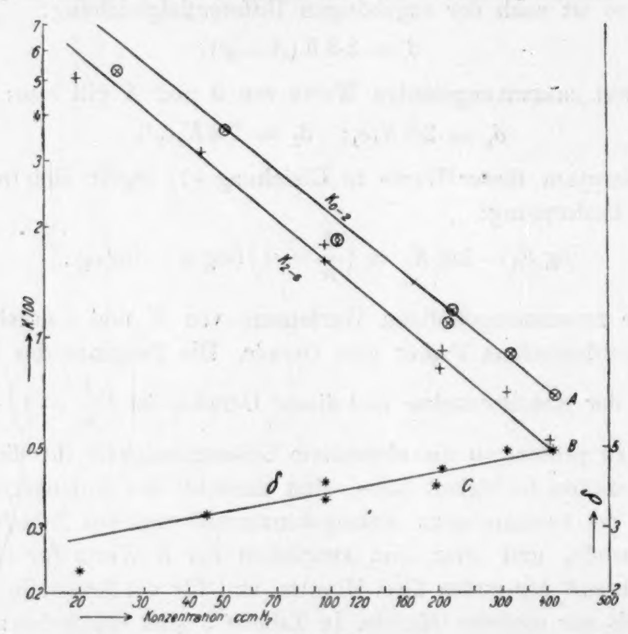


Fig. 3.

Linien liegen. Nur die Werte für die Versuche mit kleinster Anfangskonzentration fallen erheblich heraus. Hier ist es schwierig, ein brauchbares Mass für die Reaktionsgeschwindigkeit zu finden, weil die relativen Konzentrationsänderungen während zwei Minuten sehr gross sind.

Die Kurve C endlich zeigt die Beziehung zwischen δ und den

[1]) Vgl. S. 221, Tabelle 9.

zugehörigen Konzentrationen. Auch diese Punkte liegen annähernd auf einer geraden Linie. Die Kurven A und B bilden mit der Abszissenachse Winkel von 140°, Kurve C schneidet dieselbe Achse unter einem Winkel von 10°. Die Tangente dieses Winkels[1]) ist 0·176 und entspricht dem Wert von $\frac{1}{n}$ in den Gleichungen (4) bis (9). Daraus folgt, dass die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit δ von der Hypophosphitkonzentration der Lösung dargestellt werden kann durch die Gleichung:

$$\delta = k' c^{0 \cdot 176}, \tag{10}$$

wenn man in Gleichung (5) k' für das Produkt der beiden Konstanten $k\beta$ setzt. Die zugrunde liegende Isotherme der Adsorption von Natriumhypophosphit aus wässeriger Lösung durch Palladiummohr würde demnach lauten:

$$m = \beta\, c^{0 \cdot 176}. \tag{11}$$

Leider war es unmöglich, diese Gleichung unmittelbar nachzuprüfen, weil die stets einsetzende Katalyse Adsorptionsmessungen mit Palladiummohr in Hypophosphitlösungen ausschloss. Doch liegt der Wert 0·18 innerhalb der engen Grenzen, zwischen denen $\frac{1}{n}$ erfahrungsgemäss schwankt (0·1 und 0·5)[2]).

Wenn die Wirksamkeit des Katalysators während der Katalyse unverändert bliebe, und das entstehende saure Natriumphosphit die Geschwindigkeit der Reaktion unbeeinflusst liesse, so müsste die Gleichung (10) das Verhältnis von δ und c auch in dem Verlauf einer und derselben Reaktion regeln. Bei der graphischen Darstellung sollten sich auf bilogarithmischem Papier die Wertepaare von c und δ (oder von c und K) zu geraden Linien ordnen. Die entsprechenden Kurven sind für die K-Werte der Versuche 5, 4, 31, 6, 7, 22 in Fig. 4 gezeichnet. Von rechts nach links betrachtet zeigen sie sämtlich zunächst ein kurzes Abfallen, dann nähern sie sich über ein beträchtliches Intervall einer geraden Linie. Bei kleinen Konzentrationen sinkt die Kurve sehr rasch; diese Teile sind wegen der Unsicherheit der Werte von $A - x (= c)$ nicht gezeichnet (vgl. S. 208). Der erste Abfall der Geschwindigkeit ist in Wirklichkeit noch etwas grösser, als die Tabellen und Kurven er-

[1]) tg 10° — tg 140° ist 0·176 — (— 0·839) = 1·015 also nahezu gleich 1, wie es die Ableitung verlangt.

[2]) Freundlich, Kapillarchemie, S. 149 (Leipzig 1909). Beobachtungen über das Adsorptionsvermögen von Metallmohren für wässerige Lösungen von Salzen der Mineralsäuren scheinen nicht vorzuliegen. Einige Angaben findet man bei Kellner, Ann. d. Phys. **57**, 96 (1896).

kennen lassen, weil gerade die ersten Werte von x durch Wasserstoffverluste etwas zu klein ausfallen.

Um die Ursache für den anfänglichen Rückgang von K zu finden, wurden folgende Versuche angestellt: Zunächst wurden 0·1 g ungebrauchten Palladiummohrs, statt wie gewöhnlich mit Wasser, mit 40 ccm

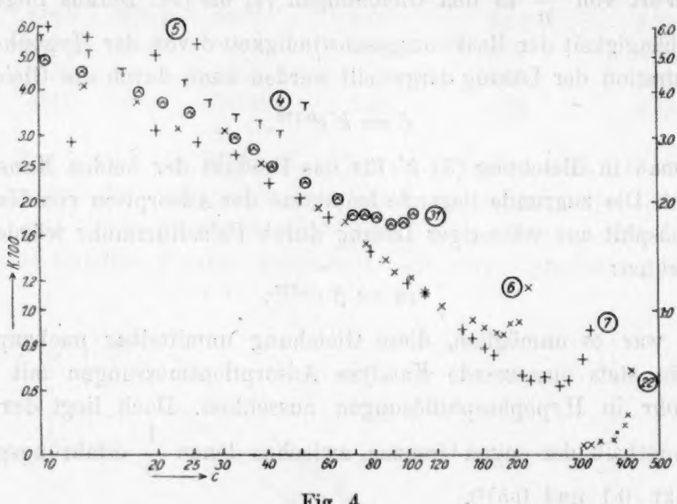


Fig. 4.

einer durch Palladium vorher zersetzten Lösung von Hypophosphit (Anfangstiter: 50 ccm = 212 ccm H_2) übergossen, das Gemisch mit Wasserstoff gesättigt und dann 10 ccm einer frischen titrierten Lösung hinzugegeben (Versuch 16). Die Flüssigkeit enthielt nun schon zu Anfang der Reaktion soviel saures Phosphit wie in dem Parallelversuch 6 erst nach Oxydation von $^4/_5$ des Hypophosphits.

Tabelle 4.

Versuch 16.

t	$A - x$	$K.100$
0	212·4	
2	202·0	1·09
4	193·5	0·93
12	164·4	0·88
14	158·2	0·83
22	134·1	
24	128·4	0·94
30	112·3	
32	107·1	1·03
40	87·5	
44	78·3	1·21
50	65·7	1·27

Die Bedingungen wurden dann so abgeändert, dass 40 ccm einer Lösung von Hypophosphit (50 ccm = 218 ccm H_2) über Nacht durch Palladium im Reaktionskolben vollständig zersetzt wurden (Versuch 8). Ohne den Katalysator zu erneuern, sättigte man das Gemisch mit Wasserstoff, liess 10 ccm titrierter Hypophosphitlösung hinzufliessen und führte den Versuch wie gewöhnlich aus.

Tabelle 5.
Versuch 8.

t	$A-x$	$K.100$
0	218·4	
2	213·3	0·51
4	206·9	0·66
8	195·7	0·62
10	189·7	0·68
32	136·9	—
36	128·4	0·69
66	71·5	—
70	64·9	1·05
74	58·6	1·11
78	52·3	1·24
98	26·9	—
102	23·0	1·70

Die Ergebnisse der Versuche 16 und 8 sind mit denen des Versuches 6 in der Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6.

Versuch	8	16	6
$K_{0-2}.100$	0·51	1·09	1·16
$K_{2-6}.100$	0·62	0·90	0·92
Entwicklung von 102 ccm H_2, Minuten:	42	31	29

Die Zahlen der Versuche 16 und 6 liegen einander sehr nahe; das in der Lösung reichlich vorhandene saure Phosphit hat also die Reaktionsgeschwindigkeit nicht merklich beeinflusst. Dagegen sind die K-Werte in Versuch 8 für den gebrauchten Katalysator erheblich kleiner als in den beiden anderen, mit frischem Palladium verlaufenen Reaktionen. Daraus folgt, dass der Katalysator, indem er sich betätigt, einen Teil seiner Wirksamkeit einbüsst. Dieser Vorgang scheint sich in der Hauptsache zu Beginn der Reaktion zu vollziehen. Der Abfall von K dauert um so länger, je langsamer K bei konstanter Aktivität des Palladiums wachsen würde, je höher also die Anfangskonzentration des Hypophosphits liegt (vgl. Tabelle 2, das Minimum von K ist durch den Druck hervorgehoben). Aus der graphischen Dar-

stellung der Werte von $\log K$ und $\log c$ in Fig. 4 lässt sich erkennen, dass bei hohen Anfangskonzentrationen nach dem anfänglichen Abfall die Kurve fast geradlinig unter einem Winkel von 140° gegen die c-Achse steigt. In diesem Teil gehorcht also die Reaktion demselben Gesetz, das für die Anfangsgeschwindigkeiten gültig gefunden wurde. Offenbar sinkt auf dem ersten Kurventeil die Aktivität des Palladiums auf einen Betrag, der sich dann nur noch sehr langsam ändert, so dass die Beziehung zwischen Konzentration und Geschwindigkeit nun rein zum Ausdruck kommen kann. Bei niedrigen Anfangskonzentrationen wird die Abnahme der Aktivität bald durch das rasche Wachstum von K überholt, aber die Kurven steigen langsamer, als der Gleichung entspricht, weil die Aktivität des Palladiums noch merklich abnimmt. — Bei einem lange gebrauchten Katalysator sollte K von Anfang an zunehmen. Das ist in Versuch 8 nicht streng erfüllt, doch ist der nach der zweiten Messung[1]) einsetzende Abfall nur sehr gering. — Das Abnehmen der Aktivität macht auch erklärlich, dass in verschiedenen Versuchen K für gleiche Konzentrationen um so niedriger ist, je höher die Anfangskonzentration war, je mehr also der Katalysator bis zur Erreichung der betreffenden Konzentration zu leisten gehabt

Tabelle 7.

Versuch 3. Temp. = 15°.

t	$A-x$	$K.100$
0	106	
2	101·2	1·06
4	97·6	0·79
6	94·2	0·77
10	88·4	0·69
12	85·7	0·67
14	83·0	0·69
20	75·4	0·68
25	68·3	0·86
30	61·7	0·88
35	55·4	0·94
45	43·2	—
50	37·7	1·18
60	27·6	—
65	23·3	1·47
70	19·6	1·50
75	16·8	1·34
85	14·1	0·76

Versuch 1. Temp. = 32·5°.

t	$A-x$	$K.100$
0	106	
2	92·6	2·94
4	82·6	2·48
6	73·7	2·48
8	65·3	2·63
12	49·3	3·05
14	42·5	3·23
16	35·7	3·79
18	29·8	3·93
20	24·7	4·08 } 4·66
22	19·4	5·25 } 4·66
28	8·5	—
30	6·1	7·21
32	4·3	7·59
34	3·2	6·42
36	2·3	7·18

[1]) Der auffallend niedrige Wert für K_{0-2} in Versuch 8 ist vielleicht durch einen Versuchsfehler beeinflusst.

hat (vgl. Fig. 2 und 4). — Dass das Palladium während der Reaktion einen Teil seiner katalytischen Wirksamkeit einbüsst, hat schon Lössner[1]) beobachtet. Er fand, dass man dem gebrauchten Katalysator seine alte Aktivität zurückgeben kann, wenn man ihn wäscht und trocknet. Eine Zustandsänderung kann das Metall bei diesen Vorgängen schwerlich erleiden, wohl aber wird es von adsorbierten Substanzen gereinigt und nimmt etwas Sauerstoff auf. Ob eine von diesen oder eine andere Ursache die Aktivität des Palladiummohrs beeinflusst, ist noch zweifelhaft.

Einfluss der Temperatur.

Die Versuche 1 und 3 wurden bei 15 und 32·5°, sonst aber unter gleichen Bedingungen angestellt wie die Versuche 30 und 31. (Tabelle 7, vgl. S. 218.)

In der Tabelle 8a sind wieder die Werte von K_{0-2}, K_{2-6}, und die Zeiten gleichen Umsatzes (40 ccm H_2) zusammengestellt.

Tabelle 8a.

Versuch	3	30	31	1
Temperatur	15°	24·5°		32·5°
K_{0-2} (. 100)	1·06	1·82	1·86	2·94
K_{2-6} (. 100)	0·78	1·60	1·78 (im Mittel 1·69)	2·48
Entwicklung von 40 ccm H_2, Minuten:	27	13	11·5	8

Tabelle 8b.

Temperaturintervall	Quotienten der K_{0-2}-Werte	Quotienten der K_{2-6}-Werte	Quotienten der Zeiten gleichen Umsatzes
24·5° bis 15° = 9·5°	1·74	2·2	2·2
32·5° bis 24·5° = 8°	1·6	1·5	1·53

Die Quotienten der in den drei letzten Horizontalreihen der Tabelle 8a benachbarten Werte ergeben den Temperaturkoeffizienten der Reaktion (Tabelle 8b). Lässt man die etwas unsicheren Zahlen für K_{0-2} beiseite, so ergibt sich für das erste Intervall: 15 bis 24·5° = 9·5° der Wert 2·2, also der Temperaturkoeffizient einer chemischen Reaktion. Für den Temperaturbereich von 24·5 bis 32·5° sollte man einen etwas höheren Wert, etwa 1·75 erwarten, doch übertrifft die gefundene Zahl den Temperaturkoeffizienten eines Diffusionsvorganges[2]) (1·3 % für 10°) beträchtlich. Die graphische Darstellung von K aus

[1]) Dissertation, S. 69.

[2]) Denham, Zeitschr. f. physik. Chemie 72, 687 (1910).

Versuch 1 und 3 auf bilogarithmischem Papier (Fig. 5) gibt nach dem anfänglichen Abfall fast gradlinige Kurvenstücke, die etwa 140° gegen die Abszissenachse geneigt sind. Der Exponent $\frac{1}{n}$ in der früher zugrunde gelegten Gleichung:

$$\delta = -\frac{dc}{dt} = k\,\beta\,c^{\frac{1}{n}}$$

wird also zwischen 15 und 32° von der Temperatur nur wenig beeinflusst, und die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur beschränkt sich auf das Produkt $k\beta$. Da nun der experimentell ermittelte Temperaturkoeffizient der Reaktion einen Wert ergibt, der für k allein annähernd normal ist, so folgt, dass auch β, die zweite der Adsorptionsisotherme entnommene Konstante, sich mit der Temperatur nur wenig ändert. Dieses Verhalten von β und n steht im Einklang mit der Angabe Freundlichs[1]), dass der Einfluss der Temperatur auf die Adsorption bei fest-flüssigen Systemen gewöhnlich gering ist.

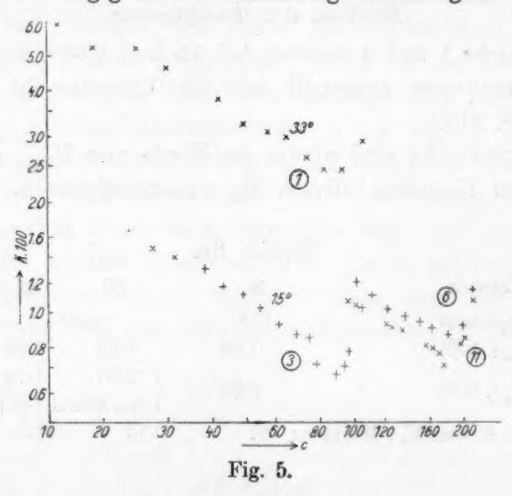


Fig. 5.

Einfluss der Rührgeschwindigkeit.

Um den Einfluss der Rührgeschwindigkeit zu prüfen, haben wir innerhalb eines Versuchs die Umdrehungszahl des Rührers zwischen 110 und 480 in der Minute verändert.

Die Wirksamkeit des Katalysators war während des ganzen Verlaufs etwas kleiner als in dem Parallelversuch 6 (vgl. auch Tabelle 3) mit der konstanten Rührgeschwindigkeit von 370 Umdrehungen. Zeichnet

[1]) Kapillarchemie, S. 169ff. und Zeitschr. f. physik. Chemie 57, 417 u. 446 (1907).

Tabelle 9.

Versuch 11.

t	$A-x$	$K.100$	Rührerumdrehungen in 1 Min.
0	213·1		
2	202·7	1·09	310
4	194·9	0·85	310
6	187·7	0·82	310
10	174·6	—	—
12	169·0	0·71	110
14	163·1	0·77	160
20	145·9	—	—
22	140·4	0·84	320
24	135·0	0·85	480
28	124·4	—	—
30	119·4	0·89	320
32	114·4	0·93	190
38	100·7	—	—
40	96·0	1·04	190
42	91·4	1·07	350

man aber die K-Werte der beiden Versuche mit den zugehörigen Konzentrationen auf bilogarithmisches Papier, so erhält man zwei zueinander parallel verlaufende Kurven; nur der bei 110 Umdrehungen gemessene K-Wert fällt unter die Kurve des Versuchs 11 (Fig. 5). Die Tatsache, dass zwischen 190 und 480 Umdrehungen ein merklicher Einfluss der Rührgeschwindigkeit nicht besteht, spricht dafür, dass die gemessene Geschwindigkeit nicht die eines Diffusionsvorganges im Sinne der Nernst-Brunnerschen Theorie, sondern die einer chemischen Reaktion ist. Unterhalb einer gewissen Rührgeschwindigkeit muss das Reaktionsbild naturgemäss durch mangelhafte Zuwanderung von Hypophosphit zum Katalysator gestört werden. Bei Anwendung des gasvolumetrischen Verfahrens kommen geringe Umdrehungszahlen ohnehin nicht in Betracht, weil Gasübersättigungen ausgeschlossen werden sollen.

Einfluss der Katalysatormenge.

Lösungen mit nahezu gleichen Anfangskonzentrationen wurden unter denselben Bedingungen wie gewöhnlich mit 0·05 g, und 0·15 g Palladiummohr zersetzt (Tabelle 10).

Tabelle 11, in der Versuch 6 zum Vergleich herangezogen ist, lässt erkennen, dass die Anfangsgeschwindigkeiten (ausgedrückt durch K) der Katalysatormenge proportional, die Zeiten gleichen Umsatzes (78 ccm H_2) ihr umgekehrt proportional sind. Dieses Verhalten ist bei makroheterogenen Katalysen die Regel.

Tabelle 10.

Versuch 13 (0·05 g *Pd*).

t	$A-x$	$K.100$
0	213·1	
2	206·9	0·64
4	202·3	0·49
6	198·3	0·43
8	194·3	0·44
16	180·4	—
18	177·2	0·39
28	162·1	—
30	159·2	0·39
44	140·5	—
48	135·5	0·39

Versuch 15 (0·15 g *Pd*).

t	$A-x$	$K.100$
0	210·9	
2	196·0	1·59
4	184·5	1·31
6	173·8	1·30
8	163·8	1·29
12	145·0	—
14	136·1	1·38
20	110·8	—
22	102·7	1·65
28	79·7	—
30	72·4	2·09
38	45·8	—
40	39·8	3·05
44	29·0	—
46	24·2	3·93

Tabelle 11.

Versuch	13	6	15
Katalysatormenge: g *Pd*	0·05	0·10	0·15
$K_{0-2}.100$	0·64	1·16	1·6
$K_{2-6}.100$	0·46	0·92	1·3
Entwicklung von 78 ccm H_2, Minuten:	48	21	15

Einfluss von Zusätzen.

Zur Prüfung gelangte der Einfluss von Salzsäure, Natronlauge, Natriumbikarbonat und von Kaliumcyanid auf die Reaktionsgeschwin-

1. Salzsäure.

Tabelle 12.

Versuch 17 (Lösung = $^1/_{100}$-norm. *HCl*).

t	$A-x$	$K.100$
0	212	
2	203·5	0·89
4	197·7	0·63
6	192·4	0·59
8	187·5	0·56
10	182·9	0·54
14	174·2	—
16	170·0	0·53
24	154·5	—
26	150·7	0·54
28	147·1	0·53
30	143·5	0·54

Versuch 18 (Lösung = $^1/_{10}$-norm. *HCl*).

t	$A-x$	$K.100$
0	212	
2	206·2	0·60
4	202·5	0·39
6	199·1	0·37
8	196.0	0·34
14	187·8	—
16	185·2	0·30
22	178·1	—
26	173·6	0·28
30	169·2	0·28

Tabelle 12 (Fortsetzung).

Versuch 19 (Lösung = $^1/_1$-norm. HCl).

t	$A - x$	K
0	212	
2	207·9	0·43
4	205·4	0·26
6	203·4	0·21
8	201·6	0·19
10	200·0	0·17
14	197·0	0·16
18	194·2	0·16
22	191·6	0·15
26	189·2	0·14
30	186·9	0·13

digkeit. Alle Versuche wurden ausgeführt mit dem Anfangstiter 212 ccm H_2, mit 0·100 Palladiummohr bei 24·5° und 370 Rührerumdrehungen in der Minute. Die Zusätze wurden mit dem Hypophosphit aufgelöst und gelangten erst mit diesem aus der Messpipette in den Reaktionskolben. Die Konzentration des Zusatzes in der reagierenden Lösung ist über jedem Versuch angegeben.

In der Tabelle 13 sind die Versuche 17, 18, 19 mit Versuch 6 verglichen.

Tabelle 13.

Versuch	6	17	18	19
HCl	0	$^1/_{100}$-norm.	$^1/_{10}$-norm.	$^1/_1$-norm.
K_{0-2} . 100	1·16	0·89	0·60	0·43
K_{2-6} . 100	0·92	0·61	0·38	0·24
Entwicklung von 25 ccm H_2, Minuten:	5	8	14·5	30

Der Anteil des Anions und des Kations an der Verzögerung wurde nicht einzeln geprüft. Dass auch Schwefelsäure die Reaktion verlangsamt, hat Lössner festgestellt. Dagegen beeinflusst ein Gehalt an saurem Phosphit die Geschwindigkeit nicht merklich (vgl. S. 216).

2. Natriumhydroxyd. Auch Alkalizusatz wirkt verzögernd auf die katalytische Oxydation der Hypophosphite durch Palladiummohr. Das ist um so auffallender, als Hypophosphitlösungen beim Erhitzen mit Alkali sich unter Wasserstoffentwicklung zu Phosphiten umsetzen[1]).

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **76**, 18—28.

Tabelle 14.

Versuch 21 (Lösung = $^1/_5$-norm. *Na OH*).

t	$A - x$	K. 100
0	212	
2	208·3	0·38
4	205·7	0·27
6	203·2	0·26
8	200·9	0·25
10	198·8	0·23
26	182·9	—
30	179·1	0·23

Versuch 20 (Lösung = $^1/_1$-norm. *Na OH*).

t	$A - x$	K. 100
0	212	
2	208·6	0·35
4	205·7	0·30
6	203·0	0·29
8	200·6	0·26
10	198·2	0·26
26	180·5	—
30	176·2	0·26

Versuch 24 (Lösung = $^1/_2$-norm. *Na OH*).

t	$A - x$	K. 100
0	212	
2	208·1	0·40
4	205·3	0·29
6	202·8	0·27
8	200·3	0·27
10	198·1	0·24
40	165·7	—
50	155·3	0·28
60	145·1	0·29
70	134·8	0·32
80	124·5	0·34
90	114·8	0·35

In die Tabelle 15 ist wieder Versuch 6 zum Vergleich eingesetzt.

Tabelle 15.

Versuch	6	21	24	20
Na OH	0	$^1/_5$-norm.	$^1/_2$-norm.	$^1/_1$-norm.
K_{0-2} . 100	1·16	0·38	0·40	0·35
K_{2-6} . 100	0·92	0·27	0·28	0·29
Entwicklung von 33 ccm H_2, Minuten:	7·5	30	28	28

In einer $^1/_5$-norm. Lösung von *Na OH* wird die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion fast ebensoviel herabgesetzt wie in einer $^1/_1$-norm. Salzsäure. Dagegen verursacht eine weitere Steigerung der Alkalikonzentration keine Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die sechs zuletzt mitgeteilten Versuche währten, mit Ausnahme von Nr. 24, eine halbe Stunde, weil nur die Anfangsgeschwindigkeiten verglichen werden sollten. In $^1/_{100}$-norm. Salzsäure und in den alkalischen Lösungen nimmt K in den ersten 8—10 Min. ab, dann bleiben die Werte bis zur 30. Min. unverändert. In dem länger fortgesetzten Versuch 24 steigt K aber von 30—90 Min. deutlich an. Die Unveränderlichkeit von K in einem gewissen Zeitraum wird wohl nur durch den Ausgleich zweier entgegengesetzt wirkender Faktoren verursacht

(vgl. S. 218). In den stärker salzsauren Lösungen dauert der Abfall von K viel länger, in Nr. 19 sogar während des ganzen Versuchs. Es scheint, als ob die Abnahme von K um so später beendet ist, je grösser die endlich bewirkte Verzögerung ist.

3. Natriumbikarbonat. Nachdem die Verzögerung der Katalyse sowohl durch Säuren wie durch Alkalien erkannt war, sollte noch ein Zusatz geprüft werden, der während der Reaktion die Lösung nahezu neutral hielt. Die Versuche wurden so ausgeführt, dass 0·100 g Palladiummohr mit 40 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Natriumbikarbonat übergossen, mit Wasserstoff gesättigt, und dann wie gewöhnlich mit 10 ccm einer titrierten Natriumhypophosphitlösung versetzt wurden. Nach einer halben Stunde wurde die Reaktion unterbrochen, die Lösung filtriert und ihr Titer jodometrisch[1]) bestimmt. In Tabelle 16 sind die Anfangs- und Endtiter wieder in ccm H_2 angegeben, in der letzten Reihe ist K für das ganze Zeitintervall berechnet. Als Vergleich dient Versuch 6.

Tabelle 16.

Versuch	23	27	29	6
A	212	212	212	218
$(A-x)\,t_{30}$	51	110·5	77	113·6
$K_{0-30}\,.\,100$	2·06	0·95	1·47	0·94

Die Ergebnisse sind ohne erkennbaren Grund weit voneinander verschieden: während in Versuch 27 die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Zusatz nicht verändert ist, erscheint sie in den beiden anderen stark vergrössert. Lössner hatte bei ähnlichen Versuchen eine schwache Beschleunigung durch Bikarbonat gefunden. Da in keinem Falle eine Verzögerung beobachtet wurde, Säuren und Alkalien aber die Katalyse verlangsamen, so gibt es wahrscheinlich eine der Neutralität naheliegende OH'- und $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration, bei der die Katalyse am schnellsten verläuft. Ähnliches ist auch bei anderen Katalysen gefunden worden[2]).

4. Kaliumzyanid. Endlich haben wir noch die schon von Bach[3]) festgestellte Vergiftung der Reaktion durch Kaliumzyanid gemessen.

---

[1]) Das Gemisch entwickelte neben H_2 auch CO_2; deshalb war das gasometrische Verfahren nicht anwendbar.

[2]) Vgl. Blackadder, Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 413 (1913) und die dort angeführte Literatur.

[3]) Berichte **42**, 4468 (1909).

Tabelle 17.

Versuch 25 (Lösung = $^1/_{1300}$-norm. KCN).

t	$A - x$	$K . 100$
0	212	
2	207·6	0·46
4	205·6	0·21
6	203·9	0·18
8	202·4	0·16
10	201·0	0·15
12	199·7	0·14
14	198·4	0·15
16	197·2	0·13
18	196·6	0·13
20	194·8	0·14

Hier wurden 2 ccm $^1/_{650}$-norm. KCN-Lösung zugesetzt.

t	$A - x$	$K . 100$
24	194·6	0·0125
26	194·58	0·0015
30	194·53	0·0028
55	194·1	0·0034
75	193·7	0·0045

Nach weiterem Zusatz von 2 ccm derselben KCN-Lösung nahm das Wasserstoffvolumen in der Bürette ab.

In der $^1/_{1300}$-norm. KCN-Lösung war der Reaktionsverlauf annähernd derselbe wie in einer $^1/_1$-norm. Salzsäure (vgl. Versuch 19, S. 223). Der doppelte Gehalt an KCN setzte die Geschwindigkeit weiter um 98 % herab. Nachdem die Konzentration des KCN auf etwa das Dreifache gesteigert war, wurde Wasserstoff zurückgesogen. Das Kaliumzyanid wirkt also zunächst als sehr starkes Gift. Ausserdem aber verbraucht es Wasserstoff und geht, wie Denham[1]) für einen anderen Katalysator (platiniertes Platin) gezeigt hat, in Methylamin über. Die filtrierte Lösung gab eine schwache Isonitrilreaktion.

Noch sei der zufälligen Beobachtung[2]) gedacht, dass auch das metallische Quecksilber für die Palladiummohrkatalyse des Hypophosphits ein starkes Gift ist.

Die vorliegenden Versuche reichen bei weitem nicht aus, um die Frage zu entscheiden, wie die Wirkung der Zusätze zustande kommt. Wenn auch bei Gegenwart von Säuren, Alkalien usw. eine Gleichung von der Form:

$$-\frac{dc}{dt} = k\beta c^{\frac{1}{n}}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 674 (1910).

[2]) Quecksilber war aus dem Rührerverschluss in den Reaktionskolben gelangt. — Eine Beschleunigung der Katalyse durch Glaswolle hat Lössner (Diss. S. 68) beobachtet. Da er nur durch Einleiten von Wasserstoff rührte, so ist durch die Glaswolle wohl eine feinere Verteilung der Gasblasen und damit eine vollkommenere Durchmischung erzielt worden.

gültig ist, so kann sich durch den Zusatz sowohl k, wie β, wie $\frac{1}{n}$ ändern. Die beiden letzten Konstanten betreffen nur den Adsorptionsvorgang und lassen sich in geeigneten Fällen aus Adsorptionsversuchen ableiten. Aus kinetischen Messungen aber ist nur der Exponent $\frac{1}{n}$ und das Produkt $k\beta$ zu ermitteln. Für die sichere Beurteilung der gesamten Adsorptionskatalysen wäre die Bestimmung der Adsorptionsisotherme und der Reaktionsgeschwindigkeit unter gleichen Bedingungen an einem und demselben Stoffgemisch von Bedeutung. Man würde dann auf zwei unabhängigen Wegen zu dem Wert von $\frac{1}{n}$ gelangen, und ausserdem k und β erhalten; auch die Veränderung der Konstanten durch Zusätze würde sich bestimmen lassen. Doch wird sich nicht leicht ein aktiver Katalysator finden, der Adsorptionsbestimmungen und Geschwindigkeitsmessungen unter gleichen Bedingungen auszuführen erlaubt. Bei der von Blackadder untersuchten Rhodiumkatalyse der Ameisensäure gilt eine Gleichung von der angegebenen Form für die reine wässerige Säure ebenso wie für Lösungen, die auf je ein Mol Ameisensäure je ein Mol Natriumformiat enthalten; sowohl das Produkt $k\beta$ als auch der Exponent $\frac{1}{n}$ wird durch den beschleunigenden Zusatz des Salzes verändert[1]). Die von Blackadder mitgeteilten Adsorptionsversuche sind für weitere Rechnungen leider nicht geeignet, weil sie sich nur auf eine Ameisensäurekonzentration und auf inaktiven Rhodiummohr beziehen, während für die Katalyse elektrolytisch auf Platin niedergeschlagenes aktives Rhodium benutzt wurde.

Anhang.

Die Katalyse wässeriger Hypophosphitlösungen durch kolloidales Palladium.

Frühere Versuche mit kolloidalem Palladium nach Paal waren fehlgeschlagen, weil das Kolloid auch nach Zusatz von Alkali während der Katalyse regelmässig bald ausflockte[2]). Mit Gummiarabikum aber

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 411 (1913). In Fig. 2 daselbst müsste die Kurve „Säure und Salz“ um eine volle Einheit nach oben parallel zu sich selbst verschoben werden, wenn die relativen Werte der in den beiden Kurven dargestellten Geschwindigkeiten zum Ausdruck kommen sollten. $\frac{1}{n}$ ist für reine Säure: 0·7, für Säure plus Salz 0·9.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **76**, 3 (1912).

können kolloide Palladiumlösungen von hinreichender Beständigkeit erhalten werden, nur muss der Zusatz des Schutzkolloids so bemessen werden, dass er zwar die Fällung verhindert, nicht aber die Katalyse lähmt. Nachdem der richtige Gehalt an Gummiarabikum durch Vorversuche festgestellt war, wurde das Kolloid auf folgende Weise dargestellt:

0·02 g Palladiumchlorür ($PdCl_2$) wurden in 40 ccm Wasser gelöst, so viel Salzsäure zugetröpfelt, dass die Flüssigkeit eben klar blieb und 6 ccm einer 1%igen Gummiarabikum zugesetzt. Das zum Sieden erhitzte Gemisch wurde sofort durch Zugiessen von 2 ccm einer 0·5%igen Lösung von Natriumhypophosphit reduziert. Da in Versuch 26 während der Reaktion noch eine geringe Fällung eintrat, so wurde für den 2. Versuch die Menge des Schutzkolloids verdoppelt. In Versuch 28 fiel das Palladium erst mehrere Stunden nach Beendigung der Katalyse aus. Je 40 ccm der kolloidalen Lösung wurden im Reaktionskolben mit Wasserstoff gesättigt, dann die titrierte Hypophosphitlösung zugegeben, und der entwickelte Wasserstoff gemessen. Der Platinrührer war durch einen Glasrührer ersetzt. (Tabelle 18, S. 229.)

In beiden Versuchen hörte die Wasserstoffentwicklung fast plötzlich auf, obwohl noch 17 und 12 ccm von der berechneten Menge ehlten. Ob Wasserstoff zurückgehalten oder durch das Gummi ver-

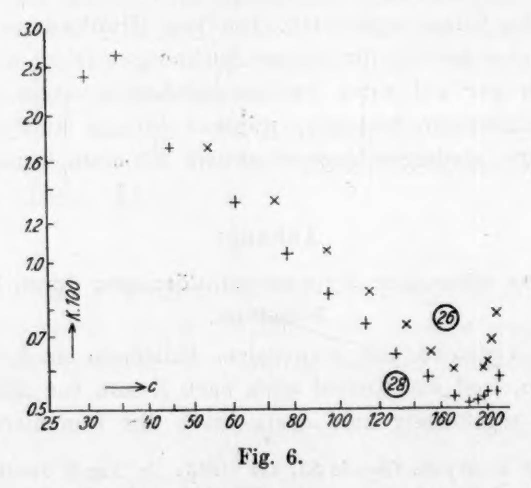


Fig. 6.

braucht war, wurde nicht untersucht. Wenn daher auch die Messungen nicht ganz zuverlässig sind, so geben sie den Gang der Reaktion doch annähernd wieder. Die Werte von log K und log c sind in Fig. 6 eingezeichnet. K fällt zunächst und steigt dann unter einem Winkel von 140° zur Abszissenachse geradlinig an. In diesem Teil ist also wieder,

Tabelle 18.

Versuch 26.

Lösung: 0·0047-norm. *HCl*
0·0083 g *Pd*
0·042 g Gummiarabikum

t	$A-x$	$K.100$
0	212	
2	204·6	0·77
4	198·3	0·68
6	192·7	0·62
8	187·4	0·61
10	182·3	0·60
12	177·5	0·58
14	172·7	0·59
16	168·0	0·60
20	158·9	0·61
24	150·0	0·63
28	141·2	0·66
32	132·6	0·68
36	124·0	0·73
40	115·5	0·77
44	107·2	0·81
48	98·8	0·88
52	90·7	0·93
56	82·4	1·04
60	74·2	1·14
64	66·3	1·22
68	58·5	1·36
72	50·6	1·58
76	43·0	1·77
80	35·7	2·02
84	28·7	2·37
88	22·2	2·79
92	17·2	2·78

Versuch 28.

Lösung: 0·0047-norm. *HCl*
0·0083 g *Pd*
0·084 g Gummiarabikum

t	$A-x$	$K.100$
0	212	
2	206·4	0·58
4	200·9	0·59
6	196·0	0·54
8	191·3	0·53
14	178·3	—
16	174·2	0·51
20	166·1	0·52
24	158·2	0·53
36	135·2	—
40	127·8	0·61
48	113·1	—
52	106·2	0·69
56	99·1	0·75
60	92·0	0·81
64	85·2	0·84
68	78·1	0·94
72	71·6	0·95
76	64·7	1·10
88	45·2	—
92	39·0	1·60
96	33·2	1·75
100	27·5	2·05
104	22·2	2·32
108	17·2	2·80
112	13·4	2·71
116	12·1	1·11

ganz wie beim Palladiummohr, die Geschwindigkeit der 0·18. Potenz der Konzentration proportional. Doch ist das Kolloid ein viel stärkerer Katalysator als der Mohr, wenn man die Aktivität auf gleiche Gewichtsmengen Palladium bezieht.

Tabelle 19.

Versuch	26	28	6
$K_{0-2}.100$	0·77	0·58	1·16
$K_{2-6}.100$	0·65	0·56	0·92
Entwicklung von 99 ccm H_2, Minuten:	41	48	28

In Versuch 6 ist die Katalysatormenge 12 mal, die Geschwindig-

keit aber nur $1^1/_2$ mal bis 2 mal so gross, wie in Versuch 26 und 28. Der Unterschied würde noch grösser sein, wenn in den kolloiden Lösungen der verzögernde Einfluss des Gummiarabikum und der freien Salzsäure ausgeschaltet werden könnte. Das Kolloid hat also, wie zu erwarten ist, relativ viel mehr wirksame Oberfläche als der Palladiummohr. Da das Schutzkolloid die Palladiumteilchen umhüllt, so ist es verständlich, dass grössere Mengen davon die wirksame Oberfläche verkleinern (vgl. die Versuche 26 und 28) oder ganz vernichten. — Die Versuche dieses Abschnittes sind in mehreren Richtungen der Ergänzung bedürftig. Wir haben sie trotzdem an dieser Stelle mitgeteilt, weil ihre Ergebnisse sich den übrigen in dieser Arbeit nahe anschliessen, und wir nicht wissen, wann wir sie weiter werden verfolgen können.

Zusammenfassung.

1. Wässerige Lösungen von Natriumhypophosphit entwickeln unter dem Einfluss von Palladium Wasserstoff nach der Gleichung:

$$NaH_2PO_2 + H_2O = NaH_2PO_3 + H_2.$$

Der freiwerdende Wasserstoff dient als Mass für die Menge des oxydierten Hypophosphits; die weitere Oxydation zu Phosphat verläuft sehr langsam.

2. Nicht jedes Palladium ist katalytisch wirksam: Paladiummohr ist aktiv, gleichgültig, ob er mit Formiat, Hypophosphit oder Kohlenoxyd gefällt ist. Geglühter Schwamm ist schwach wirksam, Draht und Blech sind nicht aktiv, auch dann nicht, wenn sie kathodisch mit Wasserstoff beladen sind. Ist das Metall aber oberflächlich oxydiert, so wird es durch Hypophosphit reduziert und aktiv. Der Eintritt der Katalyse ist nicht an einen Wasserstoffgehalt des Palladiums gebunden. Während der Katalyse kann Palladiummohr Wasserstoff aufnehmen, doch verhalten sich hierin vielleicht nicht alle Präparate gleich. Die Aktivität des elektrolytisch auf Platin oder Kupfer niedergeschlagenen Palladiums nimmt mit der Zeit rasch ab. Für die Geschwindigkeitsmessungen wurde ein Palladiummohr benutzt.

3. Für verschiedene Anfangskonzentrationen unter sonst gleichen Bedingungen ist die Abhängigkeit der anfänglichen Geschwindigkeit von der Konzentration c annähernd gegeben durch die Gleichung:

$$-\frac{dc}{dt} = k'c^{0\cdot18},$$

in der k' eine Konstante bedeutet. Innerhalb einer und derselben Reaktion wird die Beziehung dadurch gestört, dass der Katalysator, indem

er sich betätigt, einen Teil seiner Wirksamkeit einbüsst. Das bei der Reaktion gebildete saure Phosphit beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit nicht merklich.

4. Der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit ist zwischen 15 und 32° der einer chemischen Reaktion.

5. Die Rührgeschwindigkeit übt einen nur geringen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus.

6. Die Zeiten gleichen Umsatzes sind der angewandten Katalysatormenge umgekehrt proportional.

7. Zusätze von Salzsäure (Schwefelsäure) und Natronlauge verlangsamen die Katalyse; mit Natriumbikarbonat waren die Ergebnisse nicht eindeutig, die Geschwindigkeit blieb unverändert oder wurde gesteigert. Kaliumcyanid vergiftet die Katalyse sehr stark. Das Palladium wirkt ausserdem als Wasserstoffüberträger und reduziert das Cyanid zu Methylamin.

8. Die Aktivität von kolloidalem Palladium ist erheblich grösser als die der gleichen Gewichtsmenge Palladiummohr. Vorläufige Versuche lassen erkennen, dass der allgemeine Reaktionsverlauf für beide Palladiumarten der gleiche ist. Die unter 3. angegebene Gleichung scheint auch für kolloidales Palladium zu gelten.

Die besondere Form des Zeitgesetzes lässt sich aus der Annahme ableiten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblick der Menge des am Palladium adsorbierten Hypophosphits proportional ist, und dass die Adsorption sich im Verhältnis zur chemischen Reaktion sehr rasch vollzieht. Nur die Geschwindigkeit des langsamen Vorgangs, also der chemischen Reaktion, wird gemessen. Dafür spricht auch der hohe Temperaturkoeffizient und der geringe Einfluss der Rührgeschwindigkeit. Ähnliche Fälle[1]) sind besonders bei Katalysen in kolloidalen Lösungen beobachtet worden. Doch ist nichts im Wege, die gleichen Vorstellungen auch auf makroheterogene Systeme anzuwenden, besonders wenn der Katalysator ein Metallmohr ist. Denn die Metallmohre nähern sich in ihren Eigenschaften den Kolloiden.

---

[1]) Vgl. die interessanten Ausführungen Denhams, Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 680 (1910).

Leipzig, den 22. September 1915.

Über die Änderung der inneren Reibung der Metalle mit der Temperatur.

Von

P. Ludwik.

(Mit 12 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 10. 15.)

Während die Änderung der inneren Reibung von Flüssigkeiten mit der Temperatur bekanntlich vielfach eingehend untersucht worden ist[1]), liegen über den Einfluss der Temperatur auf die Grösse der inneren Reibung von festen Körpern verhältnismässig nur wenige Arbeiten vor[2]). Dies erscheint um so begreiflicher, als schon der Begriff der inneren Reibung fester Körper ein noch schwankender ist[3]).

Im folgenden sei mit „innerer Reibung" R jene spezifische Tangentialkraft (Schubspannung) bezeichnet, die nötig ist, eine bleibende relative Verschiebung der Massenteilchen einzuleiten.

Bei Flüssigkeiten ist dieser Wert R in erster Linie abhängig von der spezifischen Verschiebungsgeschwindigkeit v und von der Temperatur t; bei festen Körpern jedoch eventuell auch noch von der

[1]) Vgl. W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, I. Bd, S. 544—568, Leipzig 1891, W. Engelmann; A. Winkelmann, Handbuch der Physik, 2. Aufl., I. Bd., 2. Hälfte, S. 1373—1399, Leipzig 1908, J. A. Barth; Ragnar Arpi, Experimentelle Bestimmung der Viskosität bzw. Dichte einiger geschmolzener Metalle und Legierungen, Internationale Zeitschrift für Metallographie 5, 142—168 (1914).

[2]) Vgl. G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903, J. A. Barth; R. Baumann, Die Festigkeitseigenschaften der Metalle in Wärme und Kälte, Stuttgart 1907, A. Kröner; M. Rudeloff, Der Einfluss erhöhter Temperaturen auf die mechanischen Eigenschaften der Metalle, offizieller Bericht für den V. Kongress des internationalen Verbandes für die Materialprüfung der Technik 1909; P. Ludwik, Festigkeitseigenschaften und Molekularhomologie der Metalle bei höheren Temperaturen, Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure 59, 657 (1915).

[3]) R. Böker (Dissertation, Berlin 1914) meint sogar, dass „dieser Begriff, als Schlagwort gefasst, eine vollständig falsche Auffassung der inneren Vorgänge entstehen lässt", weil die innere Reibung fester Körper nicht in gleicher Weise vom Normaldrucke abhängig ist wie die äussere Reibung. Dies geht wohl zu weit, denn auch die innere Reibung von Flüssigkeiten und Gasen — ein bekanntlich ganz allgemein eingebürgerter Begriff — ist innerhalb gewisser Grenzen fast unabhängig vom Normaldrucke.

Grösse der vorangegangenen bleibenden Deformation bzw. spezifischen Schiebung γ.

Für $v = 0$ ist bei ersteren auch $R = 0$, bei letzteren hingegen $R > 0$, und insbesondere bei vielen Metallen meist mehr oder weniger zunehmend mit wachsendem γ[1]).

Um die Abhängigkeit der inneren Reibung solcher Metalle von der Temperatur zu studieren, ist es daher vorerst nötig, den Einfluss der Schiebung γ tunlichst auszuschalten, also die Metalle in möglichst gleichen Deformationszuständen zu vergleichen. Hierbei wird aber stets festzuhalten sein, dass ein Vergleich anderer Deformationszustände nicht nur andere absolute R-Werte, sondern unter Umständen (wegen der verschiedenartigen Abhängigkeit von R und γ bei verschiedenen Stoffen) auch andere R-Folgen ergeben kann.

Grundsätzlich gestatten die meisten einfachen Festigkeitsproben eine näherungsweise Ermittlung der jeweiligen inneren Reibung, da Zug-, Druck- und Torsionsdiagramme, wie gezeigt[2]), aus einer einzigen, den betreffenden Stoff charakterisierenden Kurve (der „Fliesskurve") ableitbar sind, also untereinander in inniger Beziehung stehen.

Da jedoch die Aufnahme ganzer Deformationsdiagramme bei höheren Temperaturen mit Schwierigkeiten verknüpft ist, so habe ich für die Ermittlung der inneren Reibung Härteproben, und zwar Kegeldruckproben, herangezogen[3]). Kegeldruckproben wurden gewählt, weil bei diesen, wegen der geometrischen Ähnlichkeit der erzeugten Eindrücke, die Härtezahlen unabhängig sind von der Höhe der angewendeten Belastung und der Grösse des erzeugten Eindruckes. Bei den üblichen (mit gleicher Belastung) durchgeführten Kegeldruckproben werden ungleichartige Deformationszustände verglichen, was insbesondere bei Bestimmung grösserer Härteunterschiede — also z. B. bei Warm-Härteproben — die Ergebnisse wesentlich beeinflussen kann[4]).

[1]) Doch kann R mit zunehmendem γ auch abnehmen. Vgl. Verfestigung und Glühwirkung, Internationale Zeitschr. f. Metallographie 1916 (im Druck).

[2]) „Elemente der technologischen Mechanik", Berlin 1909, Julius Springer. Wie kürzlich erläutert (Zeitschrift des österr. Ingenieur- und Architekten-Vereines 1915, S. 597) lässt sich aus dieser „Fliesskurve", welche R als Funktion von γ darstellt, auch die Änderung der inneren Reibung bei verwickelteren Formänderungen, wie z. B. beim Walzen und Ziehen, näherungsweise bestimmen.

[3]) „Die Kegelprobe, ein neues Verfahren zur Härtebestimmung von Materialien", Berlin 1908, Julius Springer. Vgl. auch: Zeitschr. d. österr. Ingenieur- u. Architekten-Vereins **12**, 205 (1907), und „Härteprüfung", offizieller Bericht, erstattet am V. internat. Materialprüfungs-Kongress in Kopenhagen, 1909.

[4]) Vgl. A. Kürth, Untersuchungen über den Einfluss der Wärme auf die Härte der Metalle, Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure **53**, 85 u. 209 (1909).

Die vorliegenden Untersuchungen erstrecken sich auf die Metalle: Zinn, Wismut, Kadmium, Blei, Zink, Antimon, Aluminium und Kupfer und über einen Temperaturbereich von etwa 20—600° C.

Zinn, Kadmium, Blei, Zink und Antimon waren chemisch reine Metalle (Marke „Kahlbaum"), Wismut und Aluminium (welche ich chemisch rein nicht erhalten konnte) waren Handelsqualitäten tunlichster Reinheit, das Kupfer war Elektrolyt-Kupfer.

Bei einigen dieser Metalle (so bei *Sn*, *Bi*, *Cd*, *Pb* und *Zn*) konnte die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur bis zur beginnenden Schmelzung experimentell verfolgt werden.

Mit allen Metallen wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt, und zwar eine mit kurzer, die andere mit längerer (20facher) Belastungsdauer. So war es möglich, auch noch die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Grösse der Formänderungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen festzustellen.

Die folgenden Versuche wurden unter Mithilfe von Ingenieur Karl Schimmer durchgeführt.

Das Einschmelzen der Metalle erfolgte im elektrischen Ofen in Graphittiegeln unter Salzschutzdecken, wozu je nach dem Schmelzpunkt des Einsatzes Gemenge von $LiCl$, KCl, $NaCl$ oder $BaCl_2$ gewählt wurden. Um beim Guss eine Oxydation des Metalles und ein Mitreissen der geschmolzenen Schutzdecke zu vermeiden, geschah die Entleerung zumeist durch eine mit einem Kohlenstab verschliessbare Öffnung des Tiegelbodens. Die zweiteilige dickwandige eiserne Gussform gestattete Stäbchen von 30 mm Breite, $7\frac{1}{2}$ mm Dicke und 150 mm Länge zu giessen. Das obere Stabdrittel wurde wegen Gefahr undichten Gusses für Härteproben nicht verwendet. Hervorgehoben sei jedoch, dass auch die übrigen Stabteile mitunter poröse Stellen aufwiesen, aus welchem Grunde die Ergebnisse einiger Härteproben ausgeschieden werden mussten. Am störendsten machte sich die Schwierigkeit, einen durchaus gleichmässigen dichten Guss zu erzielen, bei Kupfer bemerkbar, weswegen die Härteversuche mit Kupfer statt an gegossenen Stücken an einem sorgfältig ausgeglühten Elektrolytkupferblech vorgenommen wurden. Die diesbezüglichen Tabellenwerte beziehen sich daher auf geglühtes Kupferblech. Die mittleren Härtewerte für gegossenes Kupfer liegen — wie in Fig. 9 strichliert angedeutet — ein wenig tiefer.

Einige Vorversuche sollen zunächst über den Einfluss der thermischen Vorbehandlung beiläufig orientieren.

Es wurden abgeschreckte Gussproben eine Stunde geglüht, und zwar Zinn bei 200°, Blei bei 300°, Zink bei 300° sowie bei 400°,

Aluminium bei 350° sowie bei 500°, und hierauf teils langsam erkalten gelassen, teils im Wasser abgeschreckt. Ferner wurde Aluminium teils tunlichst kalt, teils sehr heiss (bei 1000°) vergossen.

Die bei allen diesen Proben beobachteten Härteunterschiede waren keine erheblichen. Jedenfalls war ein eindeutiger Einfluss nicht zu erkennen, bzw. wurde er, falls vielleicht vorhanden, durch die Unhomogenität der Gussstücke überdeckt.

Zur gleichmässigen Erhitzung der Stäbe auf die gewünschte Versuchstemperatur dienten Flüssigkeitsbäder, und zwar amerikanisches Zylinderöl bis ca. 300° und Gemenge von Kali- und Natronsalpeter für höhere Temperaturen.

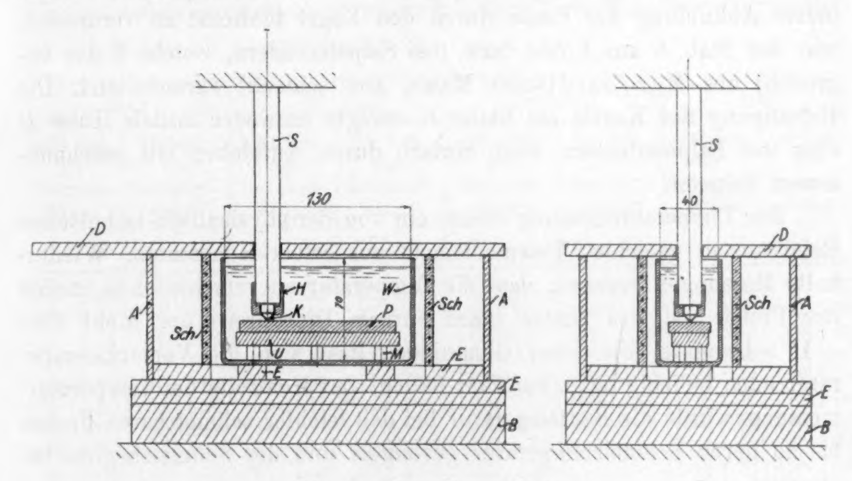


Fig. 1. Versuchsanordnung.

Die Erwärmung des Bades erfolgte in einem besonders hierfür gebauten elektrischen Ofen, welcher gestattete, die für die Härtebestimmung nötigen Drücke aufzunehmen.

Die gewählte Versuchsanordnung ist aus Fig. 1 zu ersehen. Die Probe P ruht auf einer stählernen Unterlagsplatte U, welche durch Stützen M aus Marquardtscher Masse in einem Abstande von ca. 10 mm vom Boden einer eisernen autogen geschweissten Wanne gehalten wird. Hierdurch ist es möglich, dass das in der Wanne befindliche Flüssigkeitsbad die zu erhitzende Probe (samt Unterlage) fast vollständig umspült, was ein wesentliches Erfordernis für deren gleichmässige Erwärmung ist. Die Heizung der Wanne erfolgte durch eine in den Schamottekörper *Sch* gebettete Platinspirale mittels Gleichstrom 220 Volt, die Temperaturregulierung durch entsprechende Vorschalt-

widerstände. Der nötige Druck wird von der oberen Druckplatte der Festigkeitsmaschine durch einen Stab *S*, Stahlkegel *K* über *P*, *U*, *M*, *W* Eternitplatten *E* und Brett *B* auf die untere Druckplatte übertragen. Zur besseren Wärmeisolierung ist der Heizkörper *Sch* noch mit einem Asbestmantel *A* umgeben, auch der Zwischenraum zwischen *Sch* und *A* noch mit Asbestwolle ausgefüllt. Zum oberen Abschluss diente ein Eternitdeckel *D*, dessen Verschiebung den Abstand der Eindrücke voneinander gibt. Auf diese Weise kann man, ohne Probe oder Kegel aus dem Bade zu nehmen, mehrere Härteversuche an beliebigen Stellen der Probe ausführen.

Um eine Wärmeableitung gegen die obere Druckplatte und eine lokale Abkühlung der Probe durch den Kegel tunlichst zu vermeiden, war der Stab *S* aus Kohle, bzw. (bei Salpeterbädern, welche Kohle angreifen) aus Marquardtscher Masse, also schlecht wärmeleitend. Die Befestigung des Kegels am Stabe *S* erfolgte entweder mittels Hülse *H* oder (bei Salpeterbädern) auch einfach durch Aufkleben mit geschmolzenem Salpeter.

Zur Temperaturmessung diente ein von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geeichtes Thermoelement aus Silber-Konstantan. Wiederholte Messungen ergaben, dass die Temperatur an verschiedenen Stellen der Probe und des Bades (nach kurzem Umrühren) um nicht über $\pm 1^0$ schwankte. Mit dieser Genauigkeit liess sich die Versuchstemperatur auch beliebig lange konstant halten. Zur Kontrolle der Temperaturmessung wurde die Badtemperatur bei den leichter schmelzbaren Proben bis zu deren Schmelztemperatur gesteigert und der Schmelzbeginn beobachtet.

Die Härteuntersuchung der Proben erfolgte — aus bereits erwähnten Gründen — mittels Kegeldruckproben. Der Kegelwinkel betrug wie üblich 90^0. Der Kegelverschleiss war trotz Erhitzung bis fast 600^0 ein so geringer, dass derselbe Kegel für sämtliche Härteversuche benutzt werden konnte.

Zur Druckerzeugung diente eine 2 *t*-Zug-Druckmaschine mit Pendelmanometer von Gebr. Amsler in Schaffhausen. Höchstbelastung und Ablesegenauigkeit lassen sich bei diesen Maschinen innerhalb weiter Grenzen (1 : 10) durch Verstellung des Pendelgewichtes leicht regulieren. Die angewendete Belastung schwankte je nach Stoff und Temperatur der Probe zwischen 5 kg und 1000 kg.

Die Messung des Eindruckes erfolgte mit einem Zeissschen Messmikroskop (mit Mikrometerschraube) auf $^1/_{100}$ mm genau. Von jedem Eindrucke wurden mindestens drei (bei stark unrunden Eindrücken

noch mehr) Durchmesser gemessen und hieraus die Fläche f des Eindruckkreises ermittelt. Das Verhältnis der jeweilig angewendeten Belastung P in kg und der Fläche f des Eindruckkreises in qmm gibt dann die „**Kegeldruckhärte**" $H = \frac{P^{kg}}{f^{qmm}}$. Die Belastung und Entlastung geschah bei sämtlichen Härteproben mit etwa gleicher Geschwindigkeit, doch wurde, um den Einfluss der Formänderungsgeschwindigkeit auf die Grösse der inneren Reibung[1]) festzustellen, bei der einen Versuchsreihe die Höchstbelastung nur 15 Sek., bei der anderen aber 300 Sek. konstant gehalten.

Die wichtigsten Ergebnisse der vorstehend beschriebenen Versuche wurden tabellarisch in untenstehender Zahlentabelle und graphisch in Fig. 2 bis 12 zusammengestellt.

Zinn				Wismut				Kadmium				Blei			
300 Sek. Belastungsdauer		15 Sek. Belastungsdauer		300 Sek. Belastungsdauer		15 Sek. Belastungsdauer		300 Sek. Belastungsdauer		15 Sek. Belastungsdauer		300 Sek. Belastungsdauer		15 Sek. Belastungsdauer	
t^0	H	t^0	H	t^0	H	t^0	H	t^0	H	t^0	H	t^0	H	t^0	H
16	5·68	16	7·90	18	9·35	16	12·2	17	17·7	17	23.7	15	4·00	15	4·90
16	5·64	16	7·83	17	8·90	17	12·2	19	17·5	50	17·3	15	3·90	15	5·05
40	4·76	16	7·90	17	8·90	17	12·2	19	17·2	138	6·50	44	2·60	62	3·30
63	3·87	40	6·60	55	6·85	54	9·55	50	12·8	200	3·80	45	2·75	70	3·09
70	3·57	63	5·60	108	4·55	99	7·00	95	7·00	225	2·80	95	1·80	102	2·16
78	3·60	82	4·90	120	4·15	156	4·46	125	3·92	298	1·30	115	1·39	112	2·06
80	3·60	91	4·46	160	2·96	181	3·60	185	2·20	315	0·86	129	1·40	140	1·72
81	3·30	95	4·15	188	2·32	252	2·01	217	1·40	317	0·94	140	1·32	150	1·44
91	3·03	123	3·30	227	1·69	262	1·65	220	1·30			153	1·10	185	1·23
91	3·10	139	2·65	254	1·35			300	0·52			165	1·09	213	1·01
114	2·35	139	2·75	263	1·16			317	0·46			192	0·84	229	0·89
125	2·25	158	2·26					318	0·42			214	0·67	235	0·84
150	1·73	188	1·85									217	0·74	282	0·54
162	1·45	198	1·70									237	0·59	285	0·57
163	1·46	213	1·45									272	0·43	297	0·50
183	1·23	219	1·20									286	0·39	312	0·47
189	1·21	220	1·14									299	0·32	315	0·42
219	0·89	227	1·00									311	0·32	323	0·40
220	0·81	229	0·91									324	0·27		
229	0·64	231	0·90												
230	0·65														

[1]) Bei Metallen scheint die innere Reibung (bei gleicher spezifischer Schiebung) eine **logarithmische** Funktion der spezifischen Schiebungsgeschwindigkeit zu sein. Vgl.: Über den Einfluss der Deformationsgeschwindigkeit bei bleibenden Deformationen mit besonderer Berücksichtigung der Nachwirkungserscheinungen, Physik. Zeitschr. **10**, 411 (1909); Ursprungsfestigkeit und statische Festigkeit, eine Studie über Ermüdungserscheinungen, Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure **57**, 209 (1913).

Zink				Antimon				Aluminium				Kupfer			
300 Sek. Belastungsdauer		15 Sek. Belastungsdauer		300 Sek. Belastungsdauer		15 Sek. Belastungsdauer		300 Sek. Belastungsdauer		15 Sek. Belastungsdauer		300 Sek. Belastungsdauer		15 Sek. Belastungsdauer	
t^0	H	t^0	H	t^0	H	t^0	H	t^0	H	t^0	H	t^0	H	t^0	H
15	44·0	15	53·4	17	64·4	17	73·0	17	36·4	19	37·4	17	73·0	22	74·0
15	43·3	15	53·9	20	63·6	17	75·2	17	36·1	56	36·0	18	72·0	22	75·0
48	35·0	80	37·4	51	45·6	20	72·8	19	36·4	68	34·6	72	67·0	69	70·2
57	33·6	128	25·9	82	37·6	20	71·9	67	33·1	106	31·5	101	64·5	70	70·2
61	32·7	203	12·5	140	26·5	20	72·8	109	30·1	126	32·1	148	60·7	93	69·5
71	29·8	249	6·76	201	19·3	20	76·0	157	27·0	252	20·0	170	59·0	169	61·7
127	17·0	273	5·16	262	14·8	49	58·1	169	24·8	274	18·0	188	55·3	248	54·0
204	6·30	295	4·25	306	10·0	81	45·0	275	14·8	312	13·1	209	54·8	250	56·2
247	3·84	311	3·54	436	4·16	128	35·2	319	9·65	405	6·40	253	49·3	255	53·9
265	3·26	339	2·23	445	4·05	201	22·5	490	2·30	420	5·60	260	47·5	325	47·4
280	2·60	385	1·94			298	14·4	543	1·36	448	4·40	306	43·6	330	47·0
339	1·35	408	1·41			434	6·20	560	1·21	490	3·50	312	44·0	410	35·4
380	0·84	410	1·61			448	5·85			543	2·00	328	41·0	442	34·4
388	0·82									549	2·00	331	39·8	482	28·4
411	0·65									555	1·90	380	34·2	490	27·6
												422	27·4	545	19·8
												490	20·5	575	16·6
												492	21·2	585	16·4
												562	11·4	587	16·2
												585	10·4		

Bezüglich der einzelnen untersuchten Stoffe möchte ich noch folgendes hervorheben:

1. Zinn (Fig. 2).

Die mit zunehmender Temperatur abnehmende Härte hat im Schmelzpunkt fast nur mehr rund $^1/_{10}$ ihres ursprünglichen Wertes. Ob

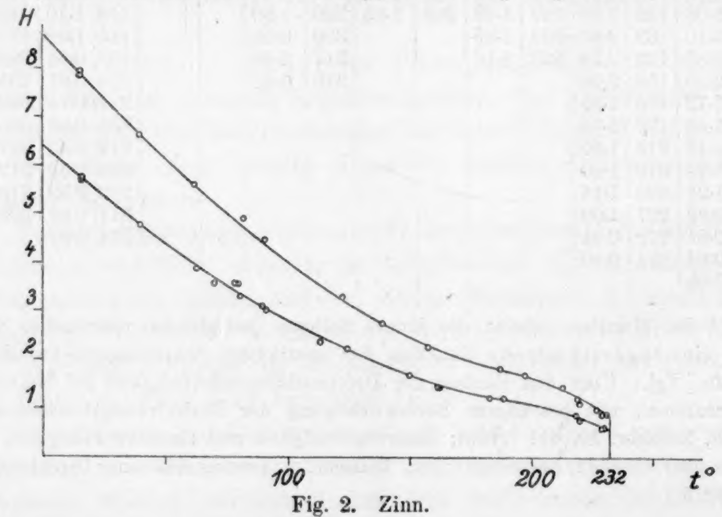


Fig. 2. Zinn.

der Wendepunkt zwischen 150 und 200° mit dem Übergang des tetragonalen in das rhombische Zinn (bei 161°) zusammenhängt, ist fraglich. Die Härteunterschiede bei 15 Sek. und 300 Sek. Belastungsdauer betragen zumeist etwa 40 bis 45%. Es ändert sich also der schon bei Zimmertemperatur sehr beträchtliche Einfluss der Deformationsgeschwindigkeit nur mehr wenig mit der Temperatur.

2. **Wismut** (Fig. 3).

Die Härtekurven zeigen einen gleichmässigeren Verlauf. Sonst verhält sich dieses Metall ähnlich wie das vorige.

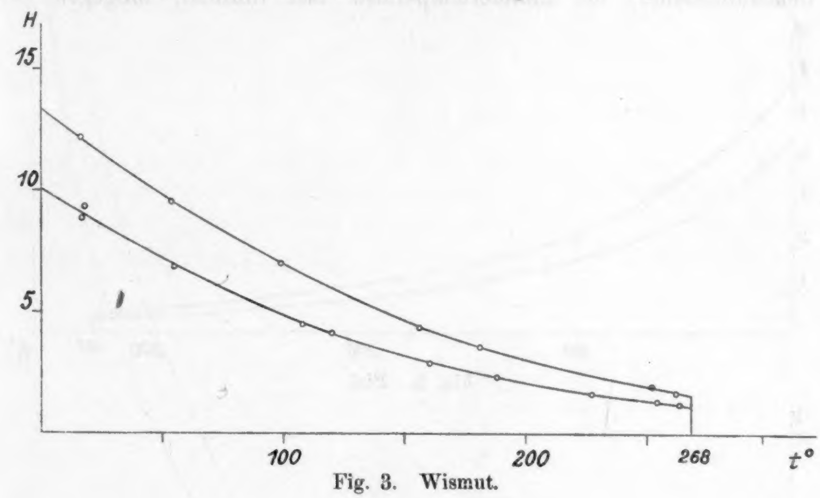


Fig. 3. Wismut.

3. **Kadmium** (Fig. 4).

Die Härte sinkt stetig bis auf fast $^1/_{50}$ (bei 300 Sek. Belastungsdauer) ihres anfänglichen Wertes. Der Geschwindigkeitseinfluss ist zuerst

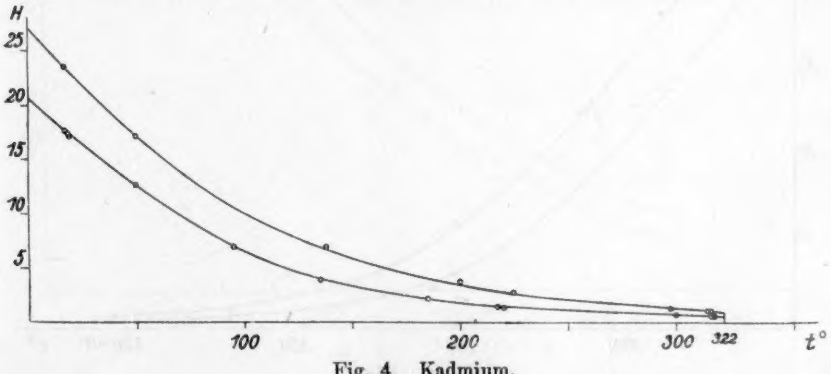


Fig. 4. Kadmium.

etwa so gross wie bei den vorigen Metallen, wird aber mit steigender Temperatur erheblich grösser. Über 200° ist die Härte bei 15 Sek. Belastungsdauer bereits etwa doppelt so hoch wie bei 300 Sek. Vor Schmelzbeginn treten leicht Risse auf, scheint also Kadmium spröde zu werden.

4. **Blei** (Fig. 5).

Die Härteabnahme und der Einfluss der Geschwindigkeit ist bei höheren Temperaturen wesentlich geringer als bei dem früheren Metall nahezu gleicher Schmelztemperatur. So ist z. B. Kadmium (bei 300 Sek. Belastungsdauer) bei Zimmertemperatur fast fünfmal, hingegen bei

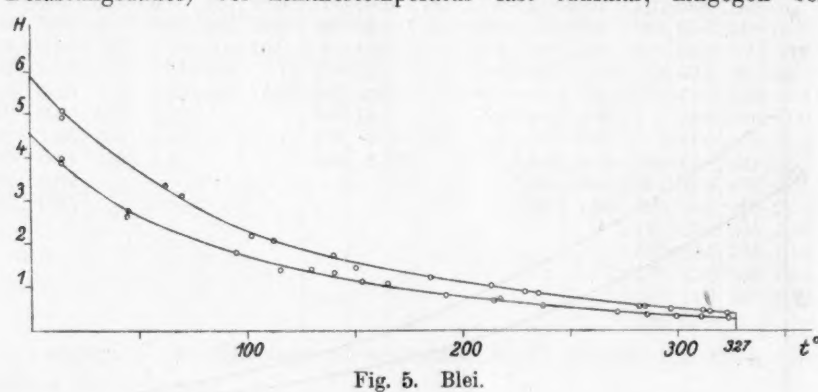


Fig. 5. Blei.

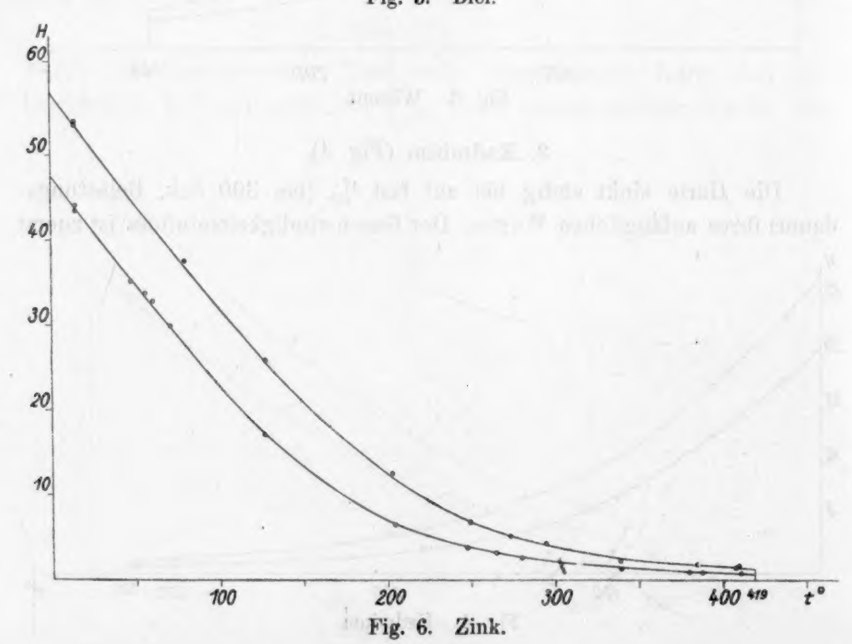


Fig. 6. Zink.

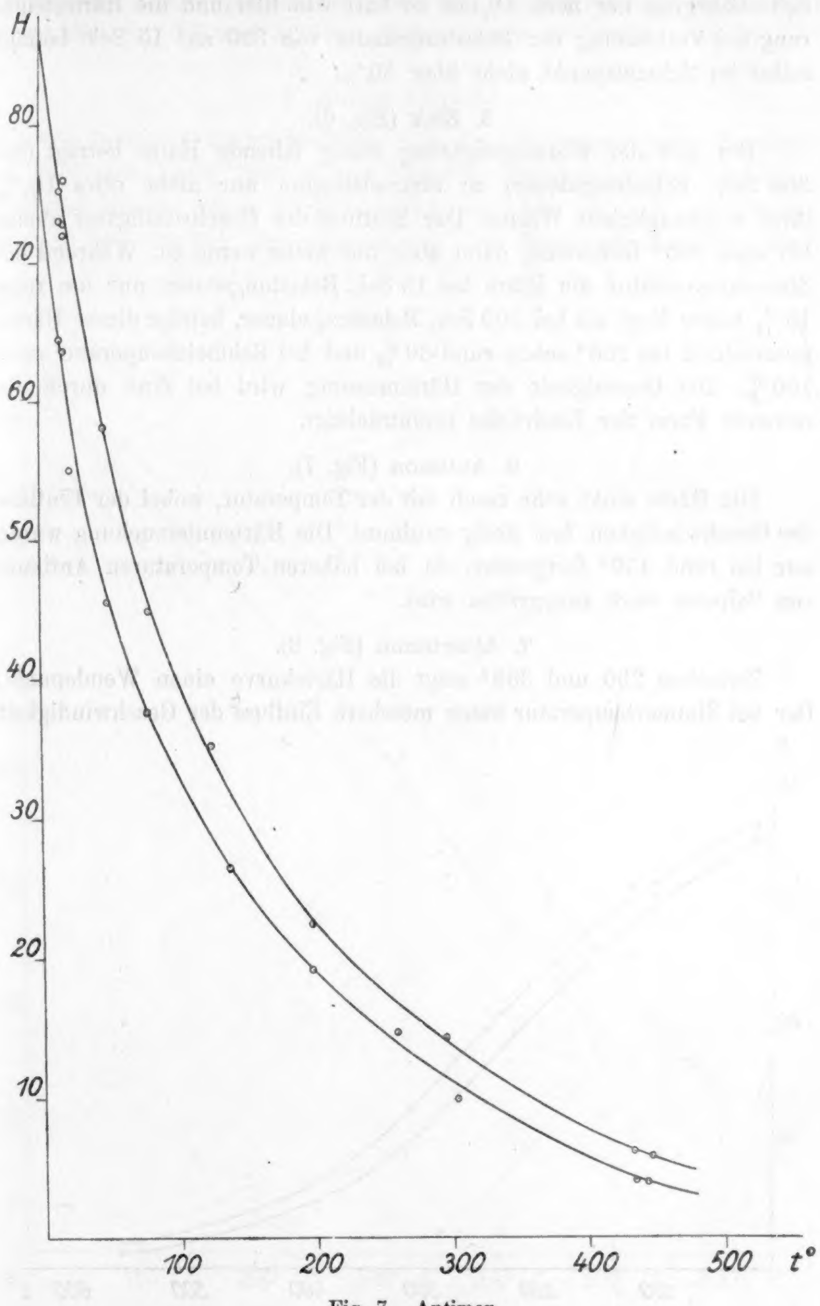


Fig. 7. Antimon.

Schmelzbeginn nur noch $1^1/_2$mal so hart wie Blei und die Härtesteigerung bei Verkürzung der Belastungsdauer von 300 auf 15 Sek. beträgt selbst im Schmelzpunkt nicht über 50 %.

5. **Zink** (Fig. 6).

Die mit der Wärmesteigerung stetig fallende Härte beträgt (bei 300 Sek. Belastungsdauer) zu Schmelzbeginn nur mehr etwa $1^1/_2$ % ihres ursprünglichen Wertes. Der Einfluss der Geschwindigkeit nimmt bis etwa 200° bedeutend, dann aber nur mehr wenig zu. Während bei Zimmertemperatur die Härte bei 15 Sek. Belastungsdauer nur um rund 15 % höher liegt als bei 300 Sek. Belastungsdauer, beträgt dieser Härteunterschied bei 200° schon rund 80 % und bei Schmelztemperatur rund 100 %. Die Genauigkeit der Härtemessung wird bei Zink durch die unrunde Form der Eindrücke beeinträchtigt.

6. **Antimon** (Fig. 7).

Die Härte sinkt sehr rasch mit der Temperatur, wobei der Einfluss der Geschwindigkeit fast stetig zunimmt. Die Härteuntersuchung wurde nur bis rund 450° fortgesetzt, da bei höheren Temperaturen Antimon von Salpeter stark angegriffen wird.

7. **Aluminium** (Fig. 8).

Zwischen 200 und 300° zeigt die Härtekurve einen Wendepunkt. Der bei Zimmertemperatur kaum messbare Einfluss der Geschwindigkeit

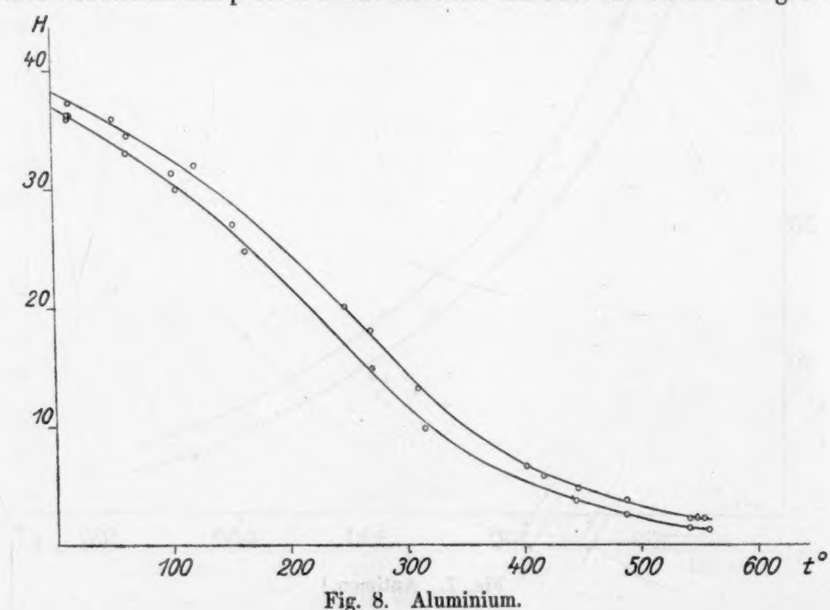


Fig. 8. Aluminium.

nimmt stetig mit steigender Temperatur zu. Bei 550° beträgt der Härteunterschied bei 15 und 300 Sek. Belastungsdauer bereits etwa 60 %.

8. Kupfer (Fig. 9).

Wie bereits erwähnt, beziehen sich die voll ausgezogenen Kurven auf geglühtes Blech (bei 15 und 300 Sek. Belastungsdauer), die gestrichelte Kurve, deren Verlauf jedoch unsicher ist, auf gegossenes Material (bei 300 Sek. Belastungsdauer). Die Härtekurven zeigen, wie

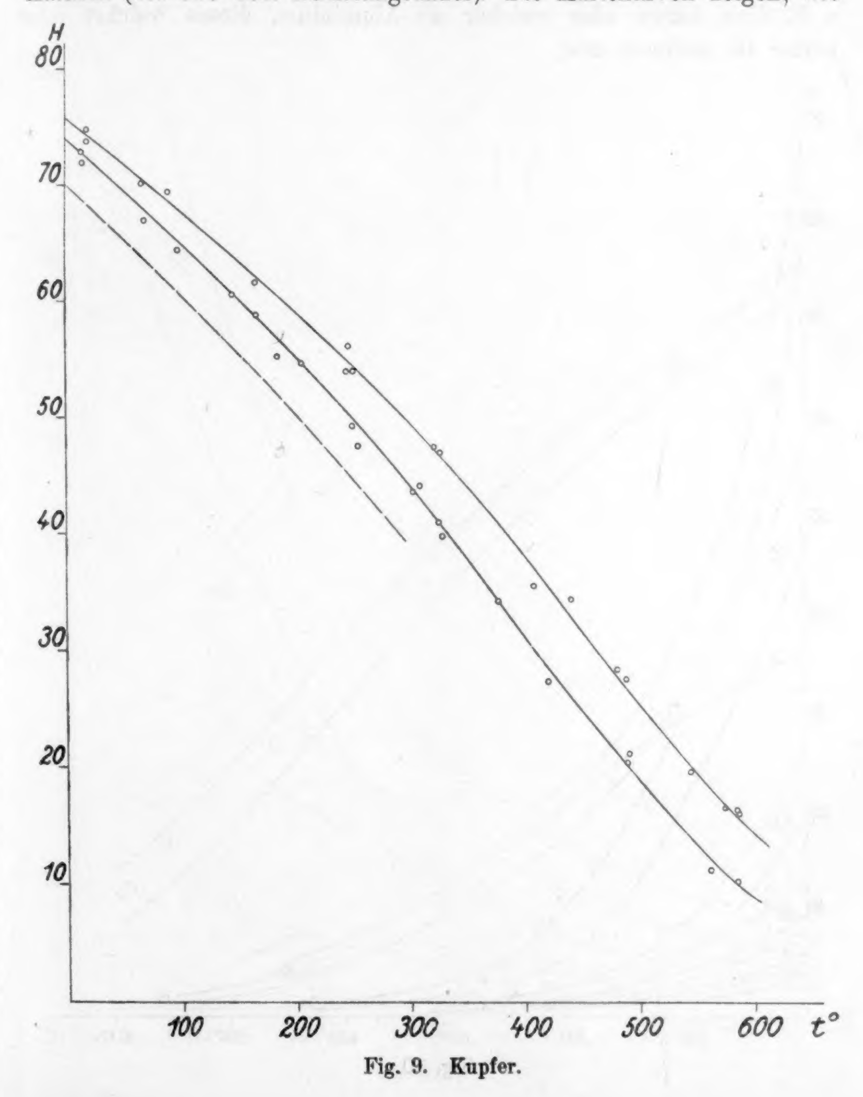


Fig. 9. Kupfer.

bei dem vorigen Metalle, einen Wendepunkt, der aber bei einer höheren Temperatur liegt. Auch hier wächst der anfänglich verschwindende Einfluss der Geschwindigkeit stetig mit der Temperatur, doch ist er bei gleicher Temperatur etwas niedriger.

In Fig. 10 wurden sämtliche Härtekurven in gleichem Maßstabe eingezeichnet. Diese Darstellung lässt vor allem erkennen, dass sich die Härtekurven mehrfach kreuzen. Die Härtefolgen ändern sich daher mit der Temperatur. Je nach der gewählten Vergleichstemperatur ist z. B. Zink härter oder weicher als Aluminium, dieses weicher oder härter als Antimon usw.

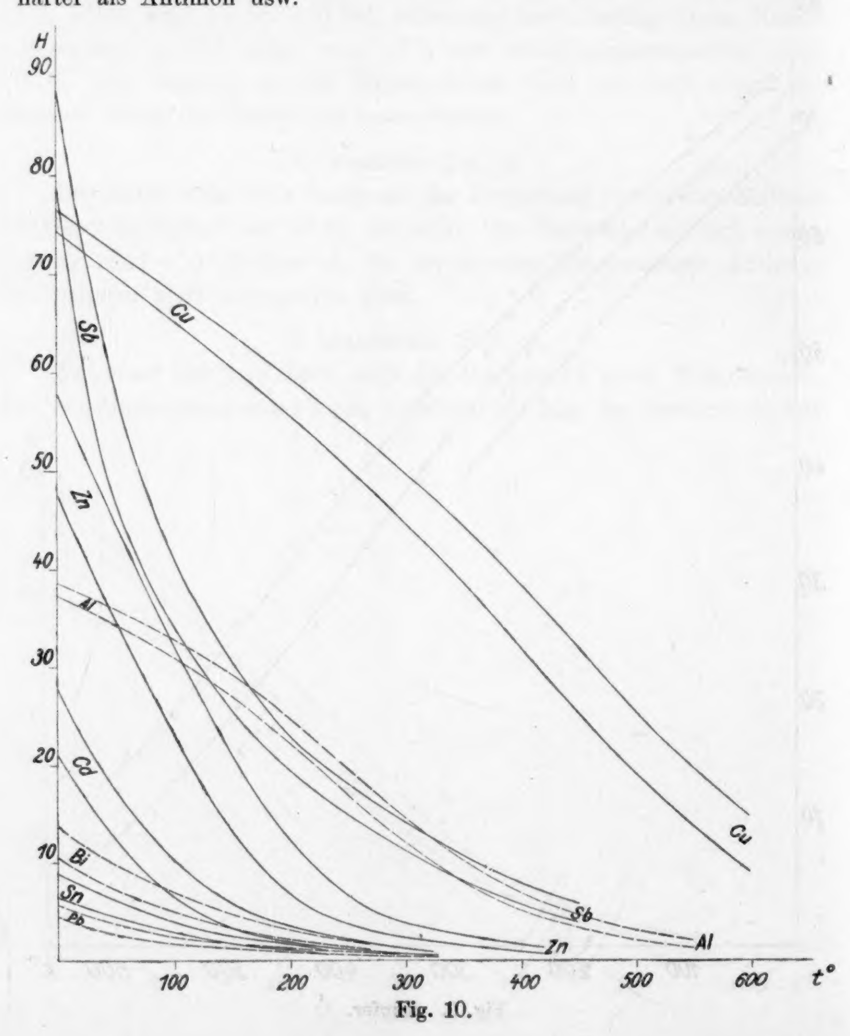


Fig. 10.

In Fig. 11 und 12 wurden die Versuchsergebnisse noch in der Weise aufgetragen, dass Härtezahlen, die bei solchen absoluten Tem-

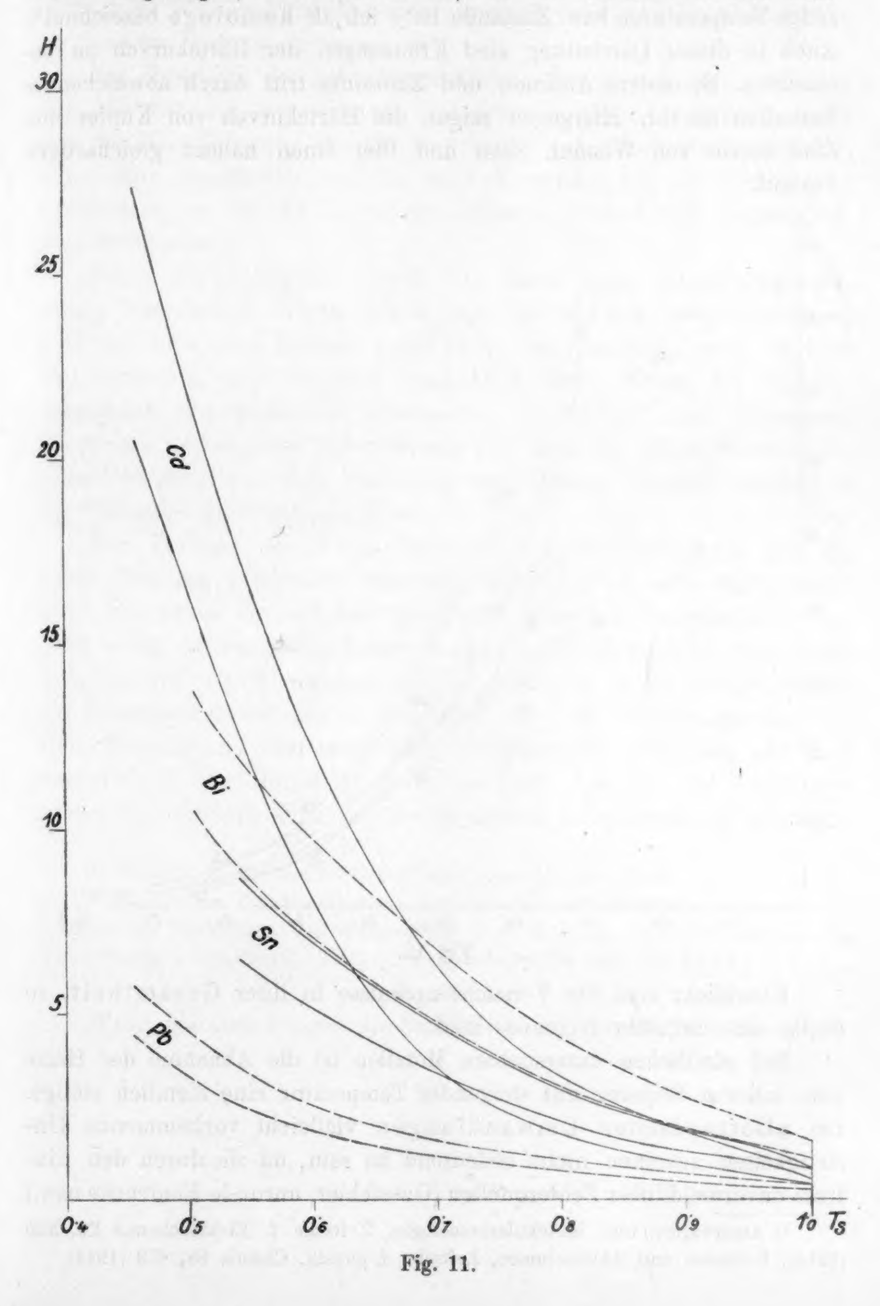


Fig. 11.

peraturen erhalten wurden, welche im gleichen Verhältnis zur absoluten Schmelztemperatur stehen, auf der gleichen Ordinate liegen. Derartige Temperaturen bzw. Zustände habe ich als **homologe** bezeichnet[1]. Auch in dieser Darstellung sind Kreuzungen der Härtekurven zu beobachten. Besonders Antimon und Kadmium tritt durch abweichendes Verhalten hervor. Hiergegen zeigen die Härtekurven von Kupfer und Zink sowie von Wismut, Zinn und Blei einen nahezu gleichartigen Verlauf.

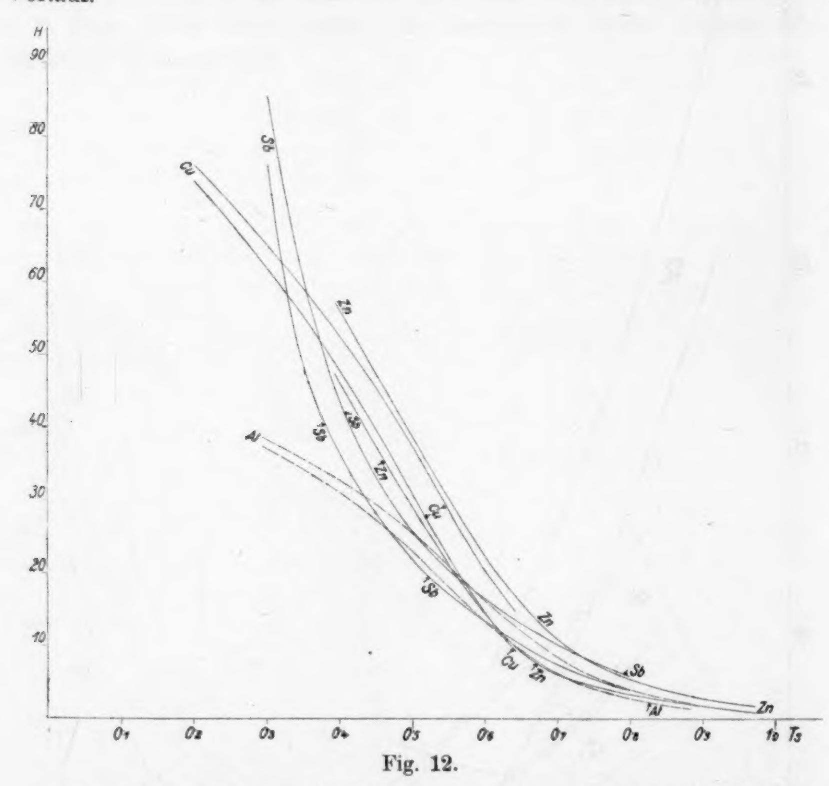


Fig. 12.

Überblickt man die Versuchsergebnisse in ihrer **Gesamtheit**, so ergibt sich ungefähr folgendes Bild:

Bei sämtlichen untersuchten Metallen ist die Abnahme der Härte bzw. inneren Reibung mit steigender Temperatur eine ziemlich stetige. Bei **allotropischen Umwandlungen** vielleicht vorkommende Unstetigkeiten scheinen nicht bedeutend zu sein, da sie durch den Einfluss unvermeidlicher Fehlerquellen (Gussfehler, unrunde Eindrücke usw.)

[1]) Atomwärme und Molekularhomologie, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 325 (1914); Kohäsion und Atomvolumen, Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 632 (1914).

überdeckt wurden. Jedenfalls war die Wirkung solcher Umwandlungen eine viel schwächere als z. B. bei Eisen und Nickel, wo sie, wie kürzlich an Warmzerreissversuchen gezeigt[1]), eine erhebliche Änderung der inneren Reibung verursachten.

Ein Vergleich der gefundenen Härtezahlen, sowohl bei gleichen (Fig. 10) wie bei homologen Temperaturen (Fig. 11 und 12) zeigt dass die Härteänderung mit der Temperatur bei verschiedenen Metallen keine ganz gleichartige ist. Da auch Kreuzungen der Härtekurven vorkommen, so ist die Härtefolge abhängig von der jeweiligen Vergleichstemperatur.

Bei Schmelzbeginn besitzt die Härte noch immer verhältnismässig beträchtliche Werte. Sie beträgt (bei 300 Sek. Belastungsdauer) z. B. bei Zinn und Wismut rund 10%, bei Kadmium rund 2%, bei Blei rund 7% und bei Zink rund $1^1/_2$% ihres Wertes bei Zimmertemperatur. Ein plötzlicher Härteabfall erfolgt erst beim Schmelzen. Die innere Reibung des festen Metalls geht also (bei Atmosphärendruck) beim Übergang von dem festen in den flüssigen Zustand unstetig in die Viskosität der Schmelze über.

Der Einfluss der Formänderungsgeschwindigkeit auf die innere Reibung nimmt im allgemeinen anfänglich sehr stark, später aber, bei näher der Schmelztemperatur gelegenen Temperaturen, nur mehr wenig mit steigender Temperatur zu[2]). Jedoch auch bei homologen Temperaturen ist er nicht gleich. So beträgt z. B. zu Schmelzbeginn der Härteunterschied bei 15 Sek. und 300 Sek. Belastungsdauer bei Zinn, Wismut und Blei unter 50%, hingegen bei Kadmium und Zink rund 100%. Die Härtefolge ist daher nicht nur von der Vergleichstemperatur, sondern auch von der gewählten Belastungsdauer abhängig.

---

[1]) Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure **59**, 657 (1915).

[2]) Hiermit im Zusammenhang stehen auch die sich mehr oder weniger kompensierenden Wirkungen von Kaltreckung und Glühung. Vgl. Verfestigung und Glühwirkung, Internationale Zeitschr. f. Metallographie 1916 (im Druck).

Wien, Mechanisch-technologisches Laboratorium der k. k. Techn. Hochschule.

Bücherschau.

Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik und Meteorologie in vier Bänden. Zehnte umgearbeitete und vermehrte Auflage, herausgegeben von Leop. Pfaundler. Vierter Band. Fünftes Buch. Magnetismus und Elektrizität von Walter Kaufmann, Alfred Coehn und Alfred Nippold. Dritte Abteilung. Braunschweig, Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, 1914. XV + 1492 Seiten. Preis M. 14.—.

Die Zeiten, wo ein einzelner Autor noch das Gesamtgebiet der Physik in allseitig befriedigender Weise darstellen konnte, sind gegenwärtig als vergangen anzusehen. Die Tätigkeit des Herausgebers eines derartigen Lehrbuches beschränkt sich somit darauf, die jeweils geeignetsten Verfasser der besonderen Kapitel ausfindig und willig zu machen und die nicht allzu leichte Aufgabe dabei zu lösen, eine hinreichende Stileinheit der gesamten Darstellung zu wahren, so dass beim Studium des Werkes der Leser nicht immer wieder von neuem gezwungen ist, sich an wesentlich abweichende Denk- und Darstellungsformen zu gewöhnen. In dem vorliegenden Falle konnte diese Aufgabe um so leichter gelöst werden, als sie sich mit dem Titel des Werkes bereits seit langer Zeit zu einem bestimmten Begriffe verbunden hat, durch dessen Bestehen jene Stileinheit nicht erst geschaffen werden musste, sondern gewissermassen automatisch besteht, so dass es vielleicht für den einzelnen Verfasser schwerer sein würde, sie zu verletzen, als sie einzuhalten.

Die vorliegende Schlusslieferung des Elektrizitätsbandes bringt eine Anzahl höchst aktueller Kapitel, die sich auf die Stromleitung in Gasen, die elektrischen Strahlen, die Gasionen, die Elektronentheorie der Metalle und die Radioaktivität beziehen. Recht heterogen dazu steht das letzte Kapitel, die Erdelektrizität, welches ja tatsächlich in ein Lehrbuch der reinen Physik nicht hineingehört und nur als atavistischer Überrest einer früheren Entwicklungsepoche der Wissenschaft hier stehen geblieben ist. Die Erdelektrizität gehört ebenso der physischen Geographie an, wie der Erdmagnetismus oder die Lehre von der Temperaturverteilung auf der Erdoberfläche.

Wie die angeführten Namen erkennen lassen, hat der hochverdiente Herausgeber, der selbst als ein geschichtliches Monument in unsere Zeit hineinragt, seine Aufgabe in ausgezeichneter Weise gelöst, indem er sehr geeignete Mitarbeiter für die einzelnen Kapitel gewonnen hat. Es erübrigt sich also ein Bericht über die Einzelheiten der Ausführung. *W. O.*